

Universita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užité geofyziky



Kombinovaná metoda

Sanace podzemních vod za využití kombinace laktátu sodného a nanoželeza

Combined method

Remediation of groundwater by combination of sodium lactate and zero valent nanoiron

Diplomová práce

Vojtěch Stejskal

Praha 2014

Prohlašuji, že jsem předkládanou diplomovou práci vypracoval samostatně, vlastními silami s použitím odborné literatury, která je ve všech případech odcitována.

V Praze dne 2. května 2014


Vojtěch Stejskal

Děkuji svému konzultantovi Petru Kvapilovi za rady a připomínky k práci a za motivaci k jejímu dokončení. Dále děkuji Jiřímu Bruthansovi za vedení práce a doporučení konzultanta, Ireně Šupíkové za možnost asistovat při terénních pracích v Rožmitále a Pavlu Gaňovi za svěření zodpovědnosti za terénní práce ve Spolchemii. Především ale děkuji svým rodičům za nesmírnou podporu, kterou mi po celý život dávali.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá pilotními testy kombinované metody – kombinací laktátu sodného s nanoželezem a jejich synergickým účinkem. V rámci diplomové práce byla provedena aplikace kombinované metody na dvou geologicky odlišných lokalitách – v Rožmitále pod Třemšínem a Spolchemii v Ústí nad Labem. Na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem je kontaminace polychlorovanými bifenoly situovaná v dobře propustném žulovém eluvium. Lokalita Spolchemie je kontaminována trichlorethylenem a perchlorethylenem, kontaminace je uložena v geologicky i hydrogeologicky heterogenním prostředí kvartérní terasy řeky Bíliny. Efekty kombinované metody na různá prostředí byly porovnány a vychází z nich závěry a doporučení pro obě dvě lokality.

Součástí práce je rešerše na témata: PCB, CIE, in situ chemická redukce laktátem sodným a nanoželezem, přírodní poměry na lokalitách, historie obou lokalit. V diplomové práci jsou zpracovány a popsány výsledky geofyzikálních prací, vývoje hladin podzemní vody a výsledky monitoringu podzemní vody vzhledem k její reakci na aplikaci kombinované metody na obou lokalitách.

ABSTRACT

The thesis describes pilot applications of combined method – combination of sodium lactate and nanoparticles of zero-valent iron and their synergic effect. Two applications of combined method are described onto two geologically different sites – in Rožmitál pod Třemšínem and Spolchemie in Ústí nad Labem. First site is contaminated by polychlorinated biphenyls; contamination is situated in hydraulically well conducted porous media formed by weathered granodiorite. Main contaminants of Spolchemie site are trichloroethylene and tetrachloroethylene, contamination is situated in geologically heterogenous quaternary terrace of Bílina river. Effects of combined method on two different sites were compared and recommendations and conclusions were done.

Part of the thesis is research of scientific articles and literature on topics: polychlorinated biphenyls, chlorinated ethylenes, in situ chemical reduction by sodium lactate and nanoiron, natural conditions of both sites, history of sites. In the thesis are also processed and evaluated results of geophysical investigation, changes of groundwater level and results of groundwater monitoring in view of the application of combined method on both sites.

Obsah:

1	Úvod.....	9
1.1	Zadání diplomové práce.....	9
1.2	Účel diplomové práce	9
1.3	Úloha autora v řešených projektech.....	10
1.3.1	Lokalita Rožmitál.....	10
1.3.2	Lokalita Spolchemie.....	10
2	Kontaminanty	11
2.1	Polychlorované bifenylly	11
2.1.1	Vlastnosti PCB	11
2.1.2	Zdroje PCB	12
2.1.3	Toxicita PCB	12
2.2	Chlorované ethyleny	13
2.2.1	Vlastnosti CIE	14
2.2.2	Zdroje CIE.....	14
2.2.3	Toxicita CIE	15
3	Teorie kombinované metody	17
3.1	In situ chemická redukce obecně	17
3.2	Princip kombinované metody	17
3.3	Mikrobiálně podpořená reduktivní dehalogenace laktátem sodným.....	18
3.3.1	Princip metody	18
3.3.2	Použitelnost a limity použití.....	21
3.4	In situ redukce pomocí nanoželeza	22
3.4.1	Princip metody	22
3.4.2	Použitelnost a limity použití.....	24
4	Aplikace kombinované metody na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem.....	27
4.1	Základní údaje o zájmovém území	27
4.1.1	Popis zájmového území.....	27
4.1.2	Geologické poměry	28
4.1.3	Hydrogeologické poměry	28
4.1.4	Charakteristika znečištění	29
4.2	Shrnutí předchozích aplikací na lokalitě	30
4.2.1	Laboratorní testy	30
4.2.2	Aplikace nanoželeza z roku 2007.....	31
4.2.3	Aplikace nanoželeza z roku 2010.....	32
4.3	Metodika prací na zájmovém území	33
4.3.1	Geofyzikální měření na zájmovém území	33
4.3.2	Vrtné práce – rozšíření stávajícího aplikačního systému	33
4.3.3	Aplikace sanačních činidel.....	35
4.3.3.1	Aplikace laktátu sodného.....	35
4.3.3.2	Aplikace nanoželeza	35
4.3.4	Monitoring podzemní vody.....	36
4.4	Výsledky prací na lokalitě v období 2012-2013	36
4.4.1	Výsledky průzkumných geofyzikálních prací	36
4.4.2	Vývoj hladin podzemní vody	37
4.4.3	Výsledky aplikace kombinované metody.....	39
4.4.3.1	Výsledky monitoringu fyzikálně-chemických parametrů PV	39
4.4.3.2	Výsledky monitoringu anorganických parametrů.....	43
4.4.3.3	Výsledky monitoringu kontaminace PCB	50
4.5	Shrnutí výsledků	52
5	Aplikace kombinované metody na lokalitě Spolchemie	54
5.1	Základní údaje o zájmovém území	54
5.1.1	Popis zájmového území.....	54
5.1.2	Geologické poměry	54
5.1.3	Hydrogeologické poměry	55
5.1.4	Charakteristika znečištění	56
5.2	Shrnutí předchozí aplikace na lokalitě	56
5.3	Metodika prací na zájmovém území	59
5.3.1	Karotážní měření na širokoprofilových vrtech.....	59

5.3.2	Vrtné práce – vytvoření monitorovací sítě úzkoprofilových vrtů	59
5.3.3	Metodika stopovací zkoušky	60
5.3.4	Aplikace sanačních činidel	61
5.3.4.1	Aplikace laktátu sodného	61
5.3.4.2	Aplikace nanoželeza	61
5.3.5	Monitoring podzemní vody	62
5.3.6	Monitoring půdního vzduchu	62
5.4	Vyhodnocení prací na lokalitě v období 2012-2014	63
5.4.1	Výsledky průzkumných karotážních prací	63
5.4.1.1	Karotážní měření na vrtu RW5-52	63
5.4.1.2	Karotážní měření na vrtu PV-124	64
5.4.2	Vývoj hladin podzemní vody	65
5.4.3	Vyhodnocení stopovací zkoušky	66
5.4.4	Výsledky aplikace laktátu sodného	67
5.4.5	Výsledky aplikace kombinované metody	68
5.4.5.1	Výsledky monitoringu fyzikálně-chemických parametrů	69
5.4.5.2	Výsledky monitoringu anorganických parametrů	72
5.4.5.3	Výsledky monitoringu kontaminace ClE	74
5.4.5.4	Výsledky monitoringu methanu, ethanu a ethylenu	77
5.4.5.5	Výsledky monitoringu půdního vzduchu	78
5.5	Shrnutí výsledků	78
6	Závěr a doporučení	80
	Použitá literatura	84

Seznam příloh:

1. Mapový přehled lokality Rožmitál pod Třemšínem
 - 1.1 Širší situace lokality
 - 1.2 Užší situace lokality
 - 1.3 Situace in situ aplikací
2. Geofyzikální měření na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem
 - 2.1 Situace geofyzikálních profilů
 - 2.2 Výsledky radarového měření
 - 2.3 Výsledky odporové tomografie
3. Hydroizohypsy na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem
 - 3.1 Průběh hydroizohyps 28.11.2011
 - 3.2 Průběh hydroizohyps 12.4.2012
 - 3.3 Průběh hydroizohyps 18.7.2012
 - 3.4 Průběh hydroizohyps 20.9.2012
4. Doplnující průběhy kontaminace na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem
 - 4.1 Průběh sumy PCB v logaritmickém měřítku
 - 4.2 Průběh koncentrace kongeneru 28
 - 4.3 Průběh koncentrace kongeneru 52
5. Mapový přehled lokality Spolchemie
 - 5.1 Širší situace lokality
 - 5.2 Užší situace lokality
 - 5.3 Situace in situ aplikací
6. Karotážní profily na lokalitě Spolchemie
 - 6.1 Karotážní profil vrtu RW5-52
 - 6.2 Karotážní profil vrtu PV-124
7. Doplnující grafy na lokalitě Spolchemie

Seznam obrázků v textu:

Obrázek 1: Molekula PCB	11
Obrázek 2: Chování DNAPL kontaminace v horninovém prostředí	14
Obrázek 3: Základní bioenergetické pochody mikrobiálního systému	18
Obrázek 4: Šíření vlivu aplikace do horninového prostředí.	20
Obrázek 5: Koncentrační test pro sumu kongenerů a kong. 28 a 52	30
Obrázek 6: Kinetický test pro sumu PCB a jednotlivé kongenery	30
Obrázek 7: Suma kongenerů v jednotlivých HGO lokality během pilotní zkoušky 2007	31
Obrázek 8: Suma kongenerů v průběhu pilotní zkoušky 2010	32
Obrázek 9: Situace sledovaných vrtů	34
Obrázek 10: Vývoj HPV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	37
Obrázek 11: Vývoj HPV vrtů V-5 až V-8	37
Obrázek 12: Hydroizohypsy zájmového území po zásaku laktátu – 28.11.2011	38
Obrázek 13: Vývoj ORP PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	39
Obrázek 14: Vývoj ORP PV na vrtech V-5 až V-8	40
Obrázek 15: Vývoj pH PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	41
Obrázek 16: Vývoj pH PV na vrtech V-5 až V-8	41
Obrázek 17: Vývoj vodivosti PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	42
Obrázek 18: Vývoj vodivosti PV na vrtech V-5 až V-8	43
Obrázek 19: Vývoj koncentrace sodného kationu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	43
Obrázek 20: Vývoj koncentrace sodného kationu v PV na vrtech V-5 až V-8	44
Obrázek 21: Vývoj koncentrace vápenatého kationu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	45
Obrázek 22: Vývoj koncentrace vápenatého kationu v PV na vrtech V-5 až V-8	46
Obrázek 23: Vývoj koncentrací síranového anionu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	46
Obrázek 24: Vývoj koncentrace síranového anionu v PV na vrtech V-5 až V-8	47
Obrázek 25: Vývoj koncentrace chlorného anionu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	47
Obrázek 26: Vývoj koncentrace chlorného anionu v PV na vrtech V-5 až V-8	48
Obrázek 27: Vývoj $CHSK_{Cr}$ v PV vybraných vrtů	49
Obrázek 28: Piperovy diagramy z 5.5.2011, 23.4.2012 a 25.4.2013	49
Obrázek 29: Vývoj koncentrace PCB v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4	50
Obrázek 30: Vývoj koncentrace PCB v PV na vrtech V-5 až V-8	51
Obrázek 31: Vývoj procentuelního zastoupení kontaminantů na vrtu KJ-3	58
Obrázek 32: Vývoj ORP na vrtu KJ-3 během a po aplikaci LS	58
Obrázek 33: Nově vybudovaná monitorovací síť úzkoprofilových vrtů	60
Obrázek 34: Monitoring půdního vzduchu ve vrtu AW5-44B	63
Obrázek 35: Snímky vrtné kamery vrtu RW5-52	63
Obrázek 36: Vývoj hladin PV na zájmovém území	65
Obrázek 37: Vývoj hladin PV vrtu KJ-3 během let 2011-2013	66
Obrázek 38: Průnikové křivky Br ⁻ na vrtech AW5-41B a AW5-44B v programu Qtracer 2	66
Obrázek 39: Procentuelní zastoupení ClU v PV na J části mraku 5 před zásakem laktátu sodného	67
Obrázek 40: Vývoj ORP PV na zájmových vrtech	69
Obrázek 41: Vývoj pH PV zájmových vrtů	70
Obrázek 42: Vývoj vodivosti PV zájmových vrtů	70
Obrázek 43: Kontinuální vývoj ORP PV na vrtu RW5-52	71
Obrázek 44: Vývoj koncentrace vápenatého kationu v PV	72
Obrázek 45: Vývoj koncentrace chlorného anionu v PV	72
Obrázek 46: Vývoj koncentrace síranového anionu v PV	73
Obrázek 47: Vývoj $CHSK_{Cr}$ podzemní vody	73
Obrázek 48: Piperovy diagramy z 25.9.2013, 29.10.2013 a 8.1.2014	74
Obrázek 49: Vývoj koncentrace PCE v PV	74
Obrázek 50: Vývoj koncentrace TCE v PV	75
Obrázek 51: Vývoj koncentrace 1,2-c-DCE v PV	75
Obrázek 52: Vývoj koncentrace VC v PV	76
Obrázek 53: Vývoj ClU v PV na vrtu RW5-52 od 2/2012 do 1/2014	76
Obrázek 54: Vývoj koncentrace methanu v PV	77
Obrázek 55: Vývoj koncentrace ethylenu v PV	77
Obrázek 56: Obsah kyslíku a oxidu uhličitého půdním vzduchu vrtu AW5-41B	78

Seznam tabulek v textu:

Tabulka 1: Hodnoty rozpustnosti a log K_{ow} chlorovaných ethylenů	14
Tabulka 2: Typické elektron-akceptorové třídy bakterií	20
Tabulka 3: Výčet kontaminantů redukovatelných pomocí nanoželeza	25
Tabulka 4: Výsledky stopovací zkoušky z roku 2010	29
Tabulka 5: Absolutní a relativní koncentrace PCB v jednotlivých HGO	32
Tabulka 6: Seznam hloubek vrtů	34
Tabulka 7: Injektážní vrty a parametry aplikace laktátu sodného	35
Tabulka 8: Injektážní vrty a parametry aplikace nanoželeza	35
Tabulka 9: Pearsonovy korelační koeficienty hladin podzemní vody ve vrtech	38
Tabulka 10: Účinnost kombinované metody na vrtech HJ-24 a V-1 až V-8	52
Tabulka 11: Parametry 1. fáze aplikace laktátu sodného do vrtu KJ-3	57
Tabulka 12: Průběžné výsledky mikrobiálně podpořené dehalogenace	57
Tabulka 13: Parametry 2. fáze aplikace laktátu sodného v okolí vrtu KJ-3	58
Tabulka 14: Seznam hloubek vrtů	59
Tabulka 15: Množství aplikovaného nanoželeza na zájmové lokalitě	61
Tabulka 16: Výstupy programu Qtracer 2 pro vrty AW5-41B a AW5-44B	67
Tabulka 17: Fyzikálně-chemické parametry PV vrtu RW5-52 před a po aplikaci LS	68
Tabulka 18: Koncentrace kontaminantů na vrtu RW5-52 před a po aplikaci (jednotky $\mu\text{g/l}$)	68

Seznam použitých zkratk v textu:

ADP	adenosindifosfát
ATP	adenosintrifosfát
CIE	chlorované etheny
CIM	chlorované methany
CIU	chlorované alifatické uhlovodíky
CM	chlormethan
DCE	dichlorethen
DCM	dichlormethan
DDT	trichlor-bis(chlorfenyl)ethan
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquid – nevodná fáze těžší než voda
DP	díplomová práce
<i>ex situ</i>	mimo místo
HGO	hydrogeologický objekt
HPV	hladina podzemní vody
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
<i>in situ</i>	v místě
ISCO	In situ chemická oxidace
KB	kombinovaná metoda
LS	laktát sodný, Na-laktát
MŠMT	ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR
NAD	nikotinamidadenindinukleotid
nZVI	nano Zero-Valent Iron – nanoželezo
ORP	oxidačně-redukční potenciál přepočtený vůči vodíkové elektrodě
PCE	tetrachlorethen
PCM	tetrachlormethan
PP	polypropylen
PRB	permeabilní reaktivní bariéra
PV	podzemní voda
PVC	polyvinylchlorid
TCE	trichlorethen
TCM	trichlormethan (chloroform)
ÚCHR	úplný chemický rozbor
VC	vinylchlorid
VES	vertikální elektrické sondování
ŽP	životní prostředí

1 Úvod

1.1 Zadání diplomové práce

Téma diplomové práce bylo navrženo: *Nové metody dekontaminace horninového prostředí – sanace podzemních vod s využitím kombinace fyzikálních a oxidačně-redukčních procesů*. Konkrétní název DP je pak dle jejího zadání zní: *Kombinovaná metoda – Sanace podzemních vod za využití kombinace laktátu sodného a nanoželeza*. Náplň diplomové práce byla definována takto: Práce bude vycházet z rešerše odborných a vědeckých materiálů, publikovaných i nepublikovaných a v elektronických zdrojích dle doporučení vedoucího DP a konzultanta a týkajících se jak odborných aspektů, tak praktické aplikace. Součástí DP bude spolupráce na provádění a vyhodnocování terénních pilotních zkoušek (stopovací zkoušky, aplikace činidel, monitoring).

Práce diplomanta dle zadání DP:

- rešeršní činnost (zaměřená na metody sanace kontaminovaných vod)
- spolupráce při realizaci komplexních terénních pilotních zkoušek (aplikace činidel, terénní měření fyzikálně chemických parametrů, vzorkování)
- interpretace výsledků
- návrh optimalizace stávajících sanačních zásahů

Diplomová práce byla částečně realizována v rámci projektu MŠMT *Nanobiowat – ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd* a částečně jako pracovní úkol společnosti AQUATEST a.s., kde je autor DP zároveň zaměstnán.

1.2 Účel diplomové práce

Kombinovaná metoda byla aplikována a zpracována na dvou odlišných lokalitách – bývalé obalovně živičné drti v Rožmitále pod Třemšínem, jejíž podzemní voda je kontaminována polychlorovanými bifenoly. Druhou lokalitou byl ústecký Spolek pro chemickou a hutní výrobu Spolchemie, kde je PV silně kontaminována směsí chlorovaných uhlovodíků (převládají chlorované etheny, následované chlorovanými methany). Cíle diplomové práce následují.

- rozšíření znalostí o in situ redukci kontaminace CIU za pomoci kombinace aplikací laktátu sodného a nanočástic kovového železa
- ověření účinku aplikovaných chemických činidel na parametry podzemní vody
- ověření efektivity sanace podzemních vod kontaminovaných různými typy chlorovaných uhlovodíků
- porovnání vhodnosti jednotlivých lokalit pro aplikaci kombinované metody respektive jejich jednotlivých fází

1.3 Úloha autora v řešených projektech

Úloha autora na řešení celého projektu byla pouze částečná. Všechny přejaté výsledky a interpretace jsou řádně odcitované. Konkrétní práce provedené autorem diplomové práce jsou níže vyjmenovány po jednotlivých lokalitách.

1.3.1 Lokalita Rožmitál

- Rešerše dostupných podkladů – teorie kombinované metody, předchozí aplikace nanoželeza a jeho výsledky na kontaminaci PCB, vlastnosti a chování aplikačních činidel, vlastnosti PCB, základní údaje o zájmovém území, provedené práce, na kterých autor nespolupracoval
- Spolupráce na pilotním testu KB: účast na aplikaci nanoželeza, asistence při vzorkování a monitoringu stavu PV, samostatné vyhodnocení HPV, průběžné zpracování a hodnocení změřených a analyzovaných dat
- Celkové zhodnocení dat, diskuse, závěry a doporučení dalšího postupu na zájmovém území

1.3.2 Lokalita Spolchemie

- Rešerše dostupných podkladů – teorie kombinované metody, předchozí aplikace nanoželeza a jeho výsledky na kontaminaci CIE, vlastnosti a chování aplikačních činidel, vlastnosti CIE, základní údaje o zájmovém území, provedené práce, na kterých autor nespolupracoval
- Účast na plánování aplikačně-monitorovací sítě úzkoprofilových vrtů
- Spolupráce na pilotním testu KB: účast na aplikaci obou činidel, samostatné vzorkování PV, samostatné měření fyzikálně-chemických parametrů, HPV, samostatné měření složení půdního vzduchu
- Samostatné vyhodnocení stopovací zkoušky, účast na aplikaci stopovacích látek, samostatný odběr PV na laboratorní analýzy
- Celkové zhodnocení dat, diskuse, závěry a doporučení dalšího postupu na zájmovém území

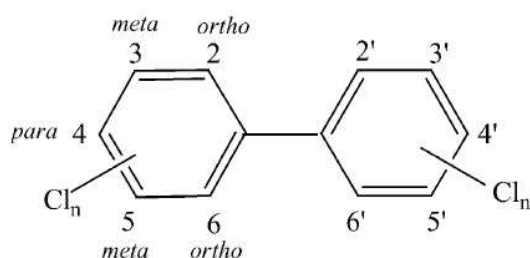
2 Kontaminanty

2.1 Polychlorované bifenyly

Polychlorované bifenyly jsou organické chemické sloučeniny s vlastnostmi podobnými DDT (Nemerow et al., 1998). Jedná se o nevodnou kapalnou fázi těžší než voda – DNAPL. PCB byly komerčně produkovány pomocí organické syntézy bifenyly za vzniku směsi PCB, kterou tvořilo množství isomerů chlorovaných bifenyly v různém stupni halogenace zahrnujících až 209 různých PCB nazývaných kongenery. Kombinace kongenerů jsou dány za prvé různým stupněm halogenace a za druhé i umístěním jednotlivých atomů chloru na konkrétních uhlících v molekule PCB. PCB byly vyráběny od 30. let minulého století ve vyspělých částech světa a prodávány pod různými obchodními značkami – v USA Aroclor, v Itálii Fenclor, v Německu Clophen, v Československu Delor 103. PCB jsou vysoce odolné vůči degradaci v přírodním prostředí, z toho důvodu zůstávají téměř v původní podobě v horninovém prostředí a v podzemní vodě po mnoho let. Navíc dochází z důvodu jejich rozpustnosti v tucích k akumulaci v živočišných buňkách a pohybují se vzhůru ke špičce potravního řetězce – vrcholným predátorům a zejména člověku (Borja et al., 2005).

2.1.1 Vlastnosti PCB

Polychlorované bifenyly jsou tvořeny bifenylovým jádrem s jedním až deseti atomy chloru – chemicky je to $C_{12}H_{10-n}Cl_n$. Základní strukturu PCB uvádí obrázek 1 přejat z Weigel et Wu, (2000). Komerčně vyráběné PCB dosahují molární hmotnosti mezi 188 do 439,7 v závislosti na počtu atomů chloru přítomných v molekule. Molekula nejvíce toxických kongenerů obsahuje většinou mezi 5 a 10 atomů chloru, které se nejčastěji nacházejí v pozicích *para*- a *meta*- (Sylvestre, 1985).



Obrázek 1: Molekula PCB

Vlastnosti jednotlivých kongenerů PCB jsou poměrně rozdílné a jsou závislé zejména na stupni halogenaci. Průmyslově vyráběné PCB zahrnují jak bezbarvé, vysoce mobilní, mírně viskózní, olejovité kapaliny, tak viskózní, tmavší až úplně černé pryskyřice s velice nízkou mobilitou v horninovém prostředí. Nízce-chlorované PCB (mono- až tetrachlorbifenyly) jsou spíše bezbarvé kapaliny olejovité konsistence. Skupinu pentachlorbifenyly tvoří oleje o vyšší hustotě a medové konzistenci. Více-chlorované bifenyly jsou pak látky tukového až voskového charakteru. Opařující se PCB nejsou vidět a vydávají charakteristický silný zápach. Vlastnosti PCB obecně byly nastaveny k co nejvyššímu možnému počtu průmyslových aplikací – teplotní stabilita, nízká chemická reaktivita, nehořlavost, vysoký elektrický odpor a nízká akutní toxicita (Borja et al., 2005). PCB byly využívány například jako odmašťovací, jako médium v tepelných výměnících, v hydraulických zařízeních, jako mazací oleje, částečně jako pesticidy a přísady do inkoustu a vosků.

Polychlorované bifenyly jsou slabě rozpustné ve vodě, ale extrémně rozpustné v olejích a tucích. Například 2,2',4,4'-tetrachlorbifenylyl dosahuje hodnoty logaritmu rozdělovacího koeficientu oktanol-voda 7,0 (Pitter, 2009). Obecně se hodnoty logaritmu K_{ow} pohybují mezi 3,76 (nechlorovaný bifenylyl) po 8,26 (dekachlorbifenylyl) (CCME, 1992). Rozpustnost PCB ve vodě se snižuje se vzrůstajícím stupněm halogenace – chlorace. Rozpustnost PCB ve vodě dosahuje hodnot od 6 ppm v případě monochlorobifenylylu až po 0,007 ppm v případě oktachlorbifenylylu. Dekachlorbifenylyl, byť je více-chlorovaný, dosahuje rozpustnosti ve vodě dvakrát vyšší než oktachlorbifenylyl – rozpustnost PCB opět záleží nejen na stupni halogenace, ale i na zastoupení jednotlivých kongenerů o stejném počtu atomů chlóru ve směsi (Sawney, 1986).

2.1.2 Zdroje PCB

Veškeré polychlorované bifenyly jsou antropogenního původu. Jedná se o velice resistantní látku vůči silám přírodního prostředí. PCB se nacházejí rozptýlené ve vzduchu, vodě, půdách i v potravinách. Polychlorované bifenyly se do životního prostředí dostaly při jejich výrobě, používání a manipulaci – například při nechtěném vylití, únicích při jejich transportu nebo požárech a dalších katastrofách v závodech, kde byly PCB používány. Vzduchem mohou částice PCB migrovat na dlouhé vzdálenosti od místa jejich úniku. Spalování komunálního a nebezpečného odpadu produkuje a zejména nedaleké v historii způsobovalo významnou kontaminaci ovzduší polychlorovanými bifenyly. Dalšími zdroji kontaminace atmosféry PCB mohou být špatně izolované skládky kontaminovaného materiálu, sběrné dvory a náhodné úniky ze závodů a oblastí považovaných ze staré ekologické zátěže (US EPA, 1996).

V povrchových i podpovrchových vodách jsou koncentrace polychlorovaných bifenyly běžně vyšší v místech výrazně obhospodařovaných člověkem, zejména pak v dlouhodobě využívaných průmyslových zónách. V moři se nejvyšší koncentrace PCB nacházejí obecně při březní linii větších industrializovaných měst. Znečištění povrchových vod polychlorovanými bifenyly je dáno především oběhem látek v přírodě – například do moře se PCB dostaly společně s kontaminovaným říčním sedimentem, náhodným únikem PCB do podzemní nebo povrchové vody nebo i únikem do ovzduší a následným spádem do moře ve formě srážek. Z kontaminovaných sedimentů na dně vodních nádrží mohou být PCB velice pomalu uvolňovány. Koncentrace PCB obsažené v rybách, žijících v takovýchto nádržích, může být vlivem vysoké rozpustnosti PCB v tucích a jejich následné bioakumulaci v organismech až stotisíckrát vyšší, než ve vodě, ve které ryby žijí (Borja et al., 2005).

Polychlorované bifenyly snadno podléhají adsorpci na jílovité zeminy a mohou na nich zůstat adsorbované po několik let. Přírodní koloběh vody a látek obecně způsobuje, že kontaminace se šíří z místa jejího úniku a akumuluje se vlivem hustotní diferenciace roztoku vody právě například ve dnových sedimentech vodních nádrží a ostatních depresích, kde vytváří nová ohniska znečištění. Dalším zdrojem kontaminace jsou i pracoviště, kde dochází ke skladování a opravám starých zařízení obsahujících PCB. Lidé pracující na těchto pracovištích pak jsou vystaveni dlouhodobému působení PCB a částečně tak i kontaminaci mohou roznášet do okolního prostředí. Staré domácí spotřebiče a elektrická zařízení jsou pak pravděpodobným primárním zdrojem kontaminace samotných domácností – koncentrace PCB uvnitř budov jsou mnohem vyšší než koncentrace měřené ve venkovní atmosféře (Borja et al., 2005).

2.1.3 Toxicita PCB

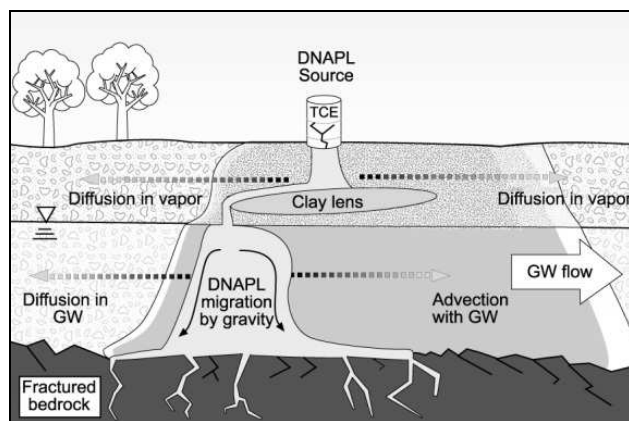
První společnosti zabývající se problematikou polychlorovaných bifenyly v životním prostředí vznikly až v 60. letech minulého století, tedy až 30 let po započatí průmyslové produkce a využívání PCB a také jejich únicích do ŽP. Polychlorované bifenyly vykazují

nízkou až střední akutní toxicitu. Sullivan et Krieger (1992) zkoumali toxicitu PCB pomocí mediánu latentní toxické dávky LD₅₀ na vybraných druzích savců s výsledkem 0,5 g/kg až 11,3 g/kg jejich tělesné hmotnosti. Polychlorované bifenyly jsou vstřebávány lidmi a živočichy skrze kůži, plíce a trávicí soustavu. Jakmile se PCB dostane do lidského těla, putují dál krevním oběhem do jater, svalů a do tukové tkáně, kde se akumulují. PCB způsobují různé zdravotní problémy v závislosti na způsobu příjmu kontaminace, věku, pohlaví a části těla, kde dochází k akumulaci polychlorovaných bifenylů. Polychlorované bifenyly jsou karcinogenní. Experimenty na savcích krmených po krátké období stravou s obsahem PCB ukázaly, že kontaminovaná strava způsobuje poškození jater, které vede až ke smrti některých jedinců. PCB mají také na svědomí zvýšenou úmrtnost vodního ptactva v kontaminovaných oblastech. PCB utlumují produkci estrogenu samic těchto ptáků. Díky snížení množství estrogenu dochází ke ztenčování skořápky vajec, která pak nemají tak silné stěny jako skořápky vajec ptáků stejného druhu neovlivněných PCB. To následně implikuje vyšší počet rozbitých vajec a tím pádem snížení reprodukční kapacity konkrétních druhů a následně narušení přírodní rovnováhy (Borja et al., 2005).

Mimo výzkumu vlivu polychlorovaných bifenylů na savce byla rakovinnost vlivem expozice PCB potvrzena i studiemi zabývající se zdravotními problémy dělníků dlouhodobě vystaveným prostředí obsahujícímu PCB. Jak u lidí, tak u ostatních savců při dlouhodobém kontaktu s PCB, byly zaznamenány výskyty nádorových onemocnění jater. Dalšími orgány ohroženými při dlouhodobé expozici lidského těla PCB jsou žaludek, štítná žláza, dochází i ke snížení schopnosti reprodukce. Při vystavení lidského organismu vysokým krátkodobým dávkám PCB může dojít k akutním zdravotním problémům jako jsou například kožní lézy, záněty jater, ztráta tělesné hmotnosti, oslabení imunitního systému, bolesti hlavy, deprese, nervozita nebo unavenost (US EPA, 1996).

2.2 Chlorované ethyleny

Chlorované ethyleny patří podobně jako PCB mezi nevodné kapalné fáze těžší než voda – DNAPL (Pitter, 2009). Celkem existuje 6 rozdílných typů chlorovaných ethenů – vinylchlorid, 1,1-dichlorethylen, 1,2-trans-dichlorethylen, 1,2-cis-dichlorethylen, trichlorethylen a perchlorethylen. Komerčně nejužívanějšími byly TCE a PCE, které se díky tomu také staly poměrně běžnou DNAPL kontaminací podzemní vody. PCE a TCE jsou jakožto dobří příjemci elektronu poměrně snadno redukovatelné. Jako dárce elektronu se běžně využívá vodík rozpuštěný v podzemní vodě. Z primární kontaminace (PCE a TCE) pak vznikají většinou 1,2-cis-DCE a VC jakožto produkty rozkladu. VC a DCE obecně již nejsou ani zdaleka tolik reaktivními kontaminanty jako TCE a PCE (tím pádem i obtížněji odbouratelnými z přírodního prostředí). Vzhledem k prokázaným karcinogenním vlastnostem vinylchloridu se jedná o velice vyznanou a nebezpečnou kontaminaci podzemních vod (Yu et al., 2005). Obrázek 2 přehledně popisuje chování DNAPL kontaminace v horninovém prostředí – konkrétně TCE (US EPA, 2000).



Obrázek 2: Chování DNAPL kontaminace v horninovém prostředí

2.2.1 Vlastnosti CIE

Chlorované ethyleny jsou tvořeny vždy dvěma atomy uhlíku propojenými dvojnou vazbou, na kterých je navázán 1-4 atomy chloru. Tento počet je závislý na stupni halogenace – $C_2H_{4-n}Cl_n$. Molární hmotnost CIE se pohybuje mezi 62,5 (VC) a 165,83 (PCE), čím vyšší je stupeň halogenace ethyleny, tím těžší jeho molekula celkově je. Obecně jsou CIE bezbarvé kapaliny s charakteristickým sladkým pachem podobným chloroformu. Výjimkou je pouze vinylchlorid, který se v přírodních podmínkách vyskytuje pouze v plynné fázi, je bezbarvý, zápach je podobný jako u ostatních CIU. Obecně CIE nacházely využití podobné jako PCB – zejména jako odmašťovadla kovových součástek v průmyslu, přidávaly se do lepidel, rozpouštědel barev, leštících prostředků, mazacích olejů, tiskařských barev a silikonů (US EPA 1994, 2011).

Tabulka 1: Hodnoty rozpustnosti a $\log K_{ow}$ chlorovaných ethylenů

Sloučenina	Rozpustnost g/l (20°C)	Log K_{ow}
1,2-dichlorethen	3,0	1,85
trichlorethen	1,1	1,95
tetrachlorethen	0,1	2,3

Tabulka 1 (Pitter, 2009) shrnuje hodnoty rozpustnosti kapalných forem chlorovaných ethylenů. Rozpustnost ve vodě je obecně řádově vyšší než u polychlorovaných bifenyly a stoupá se snižující se mírou halogenace. Míra rozpustnosti v tucích (K_{ow}), tedy zároveň i vlastnost akumulovat se v tukových tkáních živočichů naopak lehce klesá společně s mírou halogenace a oproti PCB je schopnost CIE vázat se na tukové buňky živočichů (rozpustnost v tucích) řádově nižší. Proto nedochází k tak významné bioakumulaci CIE a jeho posunu vzhůru potravním řetězcem. Důležitou vlastností CIE je jejich schopnost sorpce na tuhé fáze ve vodách (jílových minerálech, plaveninách, sedimentech atd.). Sorpce na sediment se zvyšuje společně se zvyšujícím se logaritmem K_{ow} a zároveň je míra sorpce vyšší na sedimenty obsahující organické složky (Pitter, 2009).

2.2.2 Zdroje CIE

Zdroje kontaminace CIE jsou velice podobné zdrojům polychlorovaných bifenyly. Kontaminovány jsou chlorovanými ethyleny jak vzduch, povrchové a podzemní vody tak i půdy. Žádné CIE nejsou přírodního původu, všechny jsou umělým produktem člověka stejně jako PCB a další CIU. Nejvyšší koncentrace kontaminace CIE se nacházejí zejména ve starých průmyslových zónách, kde probíhá výroba chlorovaných uhlovodíků pro další průmyslové využití a kde po desítky let docházelo k náhodným únikům CIE do horninového

prostředí i ovzduší. K těmto únikům dochází při transportu chlorovaných ethylenů z míst výroby do míst použití, z důvodu netěsnosti starých kanalizací, při požárech a dalších katastrofách v průmyslových závodech, při spalování komunálního odpadu kontaminovaného odpadem nebezpečným nebo zkrátka neopatrným a nepoučeným zacházením s chlorovanými ethyleny. K dalším únikům dochází z důvodu netěsností skládek materiálu kontaminovaného CIE a postupného uvolňování kontaminace z nesanovaných starých ekologických zátěží (US EPA, 2011).

Podobně jako PCB se i chlorované ethyleny snadno sorbují na jílovité minerály. Vzhledem k tomu, že se jedná o nevodnou kapalnou fázi těžší než voda (vyjma vinylchloridu), tak se usazují v přírodních depresích a to jak v depresích geologického prostředí – na bázi kolektoru kontaminované podzemní vody, tak i v depresích vody povrchové – v nádržích a tůních, kde dochází k jejich sorpci na sediment. Významnou obtíž způsobuje zejména výskyt CIE v horninovém prostředí při bázi kolektoru a následné sorpci na jílový izolátor – následná desorpce kontaminace a celková dekontaminace lokality je z časových důvodů velice náročnou operací.

2.2.3 Toxicita CIE

Toxicita různých chlorovaných ethylenů se liší se způsobem vniku do organismu, s koncentrací CIE, s délkou a frekvencí vystavení člověka CIE. Zároveň se liší i vlivy různých CIE na lidský organismus, proto budou jednotlivé kontaminanty popsány v této podkapitole zvlášť.

Vinylchlorid

V případě vinylchloridu byly jako u jediného chlorovaného ethyleny prokázány karcinogenní účinky na lidský organismus. Je znám také jako genotoxikant – látka způsobující vlivem svých chemických vlastností narušení a změny v DNA, což může velice často vést k rakovinnému bujení. Rakovinnost byla prokázána na lidech dlouhodobě pracujících s vinylchloridem i na experimentech s živočichy, kteří byly vystaveni vlivu VC. Do lidského těla se vinylchlorid dostává vdechem přes plíce, společně s potravou trávicím traktem nebo skrze kůži prostým dotykem. VC primárně způsobuje zdravotní potíže s játry – ať už přímo rakovinu, nebo postupné odumírání (nekrózu) jater. Experimenty s živočichy vystavenými vlivu VC ukazují, že expozice organismu v době po narození zvyšuje pravděpodobnost výskytu rakoviny v průběhu života, kdy již organismus vlivu vinylchloridu vystaven není (US EPA 2011).

1,2-dichlorethylen

Při vystavení lidského organismu krátkodobému působení 1,2-cis- nebo 1,2-trans-dichlorethyleny v koncentracích převyšujících 70 ppb dochází k poruchám nervového systému dotčeného jedince (psychická slabost, ospalost). Při dlouhodobém vystavení koncentraci 1,2-DCE přesahující zmíněnou hodnotu dochází u lidí podobně jako při styku s VC k vážnému poškození jater, dále pak k poškození oběhového tělního systému a poškození nervového systému. 1,2-trans-DCE je přibližně dvakrát toxičtější vůči nervovému systému než 1,2-cis-DCE, který je primárním produktem rozpadu TCE a PCE (US EPA, 2009).

Trichlorethylen

Vystavení člověka účinkům trichlorethyleny způsobuje poruchy centrálního nervového systému, oslabení imunitního systému a u dospělých osob ovlivňuje i schopnost organismu vylučovat hormony do krevního oběhu. Konkrétními vlivy na centrální nervovou soustavu

jsou slabost, ospalost, bolesti hlavy, zmatení nebo rozmazané a nezřetelné vidění. Dále má negativní účinek podobně jako ostatní CIE na játra, ledviny, trávicí ústrojí a při styku s kůží způsobuje i kožní problémy. Vystavení lidského organismu TCE pravděpodobně způsobuje i rakovinu ledvin a dalších orgánů. Kontakt s TCE ještě v prenatálním období způsobují srdeční problémy v pozdějším věku (což potvrzují i experimenty s živočichy), vrozené vady plodu a významně snižují porodní hmotnost (US EPA, 2011).

Perchlorethylen

Perchlorethylen běžně přichází do těla s kontaminovanou vodou, potravou nebo vdechnutím kontaminovaného vzduchu. Kůží se do těla dostává méně než ostatní CIE. Kvůli jeho poměrně vysokému logaritmu K_{ow} dochází k jeho bioakumulaci v tukových buňkách více než u ostatních CIE, naproti tomu je jeho rozpustnost ve vodě oproti ostatním CIE řádově nižší. Příjem PCE vdechnutím přes plíce způsobuje poruchy nervové soustavy – únavu, bolesti hlavy, pocení, závratě až bezvědomí. Kontakt s PCE dráždí kůži, oči, nosní a ústní sliznici – tyto efekty nejsou běžné při koncentracích obsažených ve vzduchu např. při vzorkování kontaminované podzemní vody nebo zeminy, dochází k nim například při laboratorních pokusech s PCE v uzavřených prostorech při nepoužití ochranných pracovních pomůcek. Při dlouhodobém pobytu v prostředí kontaminovaném PCE dochází k významnému poškození jater a ledvin. Pracovníci dlouhodobě vystaveni působení PCE trpěli zhoršením paměti. Experimenty s živočichy prokázaly poškození a dokonce rakovinu jater a ledvin, u lidí rakovina způsobená vlivem PCE ať už dlouhodobým nebo krátkodobým prokázána nebyla (US EPA, 1994).

3 Teorie kombinované metody

3.1 *In situ chemická redukce obecně*

In situ sanační technologie v poslední době zaujímají stále silnější pozici na trhu sanačních technologií. In situ sanační metody jsou založené na chemickém nebo biologickém vlivu na podzemní vodu. Jejich výhodou je oproti ex situ sanačním metodám založeným primárně na fyzikálních principech (sanačnímu čerpání podzemní vody, sanační odtěžba, venting) zejména jejich příznivá cena. Dalším důvodem současného trendu využívání spíše in situ než ex situ sanačních metod je i jejich relativně vysoká účinnost a dosažení změny chemismu a razantního snížení kontaminace podzemní vody v řádu měsíců nebo prvních let. Navíc v případě in situ sanačních aplikací není třeba budování velkého a drahého zázemí čerpadel, sanačních stanic a jejich lidských osádek – po vybudování aplikačně-monitorovacího systému hydrogeologických vrtů již stačí v časových intervalech pouze na lokalitě operativně zasakovat chemická činidla měnící fyzikální a chemické vlastnosti podzemní vody.

Limitem in situ sanačních metod je zejména nedůvěřivost úředníků rozhodujících o povolení k aplikaci, tato nedůvěřivost však byla v posledních letech výrazně nabourána vlivem desítek aplikací v ČR i v Evropě s velice pozitivními výsledky. Dalším částečným omezením in situ aplikací je i nedostatečná schopnost migrace činidla v horninovém prostředí (např. v případě špatně propustného kolektoru a nanoželeza). Tyto potíže jsou však velice dobře řešitelné laboratorními testy a následně pilotními testy na lokalitě s různými typy a druhy sanačních činidel. Na základě těchto testů dojde k výběru nejlepší kombinace (účinnost redukce*schopnost migrace)/cena činidla.

In situ chemická redukce je aplikace chemického činidla do podzemní vody za účelem uvolnění elektron-donorů a tím snížení oxidačně redukčního potenciálu. V případě kontaminace chlorovanými uhlovodíky vedou následné chemické reakce k redukci oxidačního čísla chlorovaných atomů uhlíku a tím ke štěpení vazeb mezi atomy chlorů a uhlíku a nahrazování Cl⁻ protonem vodíku. Hlavním redukčním činidlem používaným při in situ aplikacích je právě zmiňované nanoželezo s poměrně značnými redukčními schopnostmi, ale sníženou schopností migrace. V případě nanoželeza se jedná o abiotickou aplikaci, naproti tomu aplikace různých druhů biologicky rozložitelných organických substrátů je druhou možností in situ redukce, která má oproti nanoželezu nižší reaktivitu, ale zato lépe migruje v podzemní vodě.

3.2 *Princip kombinované metody*

Kombinovaná metoda je kombinací dvou různých in situ sanačních metod, které redukují kontaminaci obsaženou v podzemní vodě a společně dosahují lepšího výsledku než při použití každého zvlášť. První fází je aplikace biologicky rozložitelného substrátu ve vodném roztoku do podzemní vody. Úkolem aplikace tohoto substrátu je za prvé snížení oxidačně-redukčního potenciálu při jeho fermentaci v PV a tím navodit základní redukční podmínky, při kterých dochází k redukci jak obecně redukovatelných oxidovaných forem iontů, tak i části kontaminace. Za druhé namnožení mikrobiálních kultur, které následně rozkládají organické kontaminanty a používají je jako zdroj organického uhlíku pro tvorbu dalších organických látek. V rámci této diplomové práce byl zvolen jako substrát laktát sodný kvůli dobrým zkušenostem s redukcí chlorovaných uhlovodíků na Spolchemii a dalších lokalitách. Samozřejmě by bylo možné použít i jiný substrát jako například alkoholy, cukry nebo rostlinné oleje. Druhou fází je poté aplikace nanoželeza, která má za úkol ještě více prohloubit

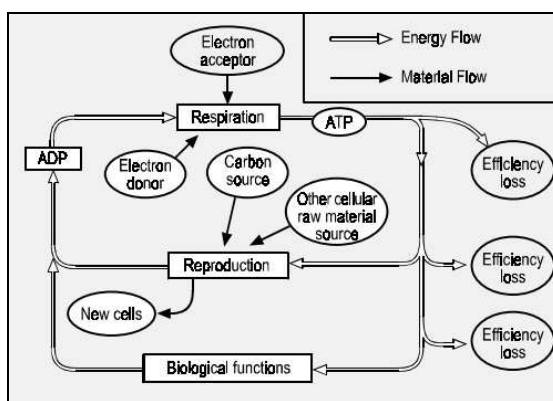
redukční podmínky a ideálně by se nanoželezo mělo spotřebovávat již pouze na redukci rezistivních kontaminantů, které nebyly rozloženy již v první fázi kombinované metody.

Účel kombinace dvou rozdílných metod je zejména snížení celkové ceny sanačního zásahu, neboli zvýšení efektivity aplikace drahých nanočástic elementárního železa a jejich využití přímo na kontaminant. Bez prvotního předupravení horninového prostředí by se tyto nanočástice zbytečně spotřebovávaly na zredukování zmíněných oxidických složek podzemní vody a lehce redukovatelné kontaminace. Další výhodou kombinace dvou činidel je také jejich rozdílný dosah – fermentovatelný substrát má obecně větší dosah vlivem svých migračních schopností a nanoželezo se pak spotřebovává pouze v okolí prvních metrů od aplikačních objektů, tedy tam, kde by měl mít i substrát největší účinek. Obě dvě fáze kombinované metody jsou jak zvlášť tak společně aplikovány na různých lokalitách a probíhá intenzivní výzkum jejich vlastností. Zejména jsou zkoumány důvody rozdílných efektivit jednotlivých aplikací na rozdílných lokalitách. Podrobně jsou jednotlivé fáze kombinované metody popsány dále ve speciálních podkapitolách.

3.3 Mikrobiálně podpořená reduktivní dehalogenace laktátem sodným

3.3.1 Princip metody

Mikroorganismy, které získávají organický uhlík z chlorovaných uhlovodíků a tím napomáhající k anaerobní redukci kontaminace, jsou z velké části tvořeny jednobuněčnými prokaryotickými bakteriemi. Jako každý jiný živý organismus potřebují i bakterie zdroj živin, aby mohly přežít. Tato potřeba zdroje energie pro nasycení bakteriálního systému je dána termodynamikou mikrobiálních procesů. Těmito procesy je získávána energie a základní stavební prvky z různých substrátů. Energie a suroviny jsou následně využity k fungování základních biologických procesů a rozmnožování. Obrázek 3 (US EPA, 2000) přehledně shrnuje základní bioenergetické pochody typického mikrobiálního systému (US EPA, 2000).



Obrázek 3: Základní bioenergetické pochody mikrobiálního systému

Bakterie podílející se na dehalogenaci kontaminace sbírají energii ve formě elektronů z oxidačně-redukčních reakcí v podzemní vodě. Energie je generována výměnou elektronů mezi elektron-donorem (v případě in situ chemické redukce jde většinou o H_2 rozpuštěný v podzemní vodě) a elektron akceptorem (organický polutant – např. PCB, PCE, atd.). Tato energie je bakteriemi ukládána do vysokoenergetických složek jako je adenosintrifosfát (ATP) nebo do nízkoenergetických složek jako je například nikotinamidadenindinukleotid (NAD). Část takto získané energie spotřebuje samotný život bakterie, část je využita k reprodukci. Suroviny a základní stavební prvky pro stavbu a výživu nových mikroorganismů jsou zejména uhlík získávaný rozkladem jak substrátu, tak kontaminace.

Další živiny jako například dusík nebo fosfor bakterie získávají také z podzemní vody (US EPA, 2000).

Jak již bylo řečeno, bakterie potřebují ke svému životu (zisku energie) elektron-donor, v případě in situ chemické redukce je to elementární vodík, který je do vody uvolňován fermentací injektovaných organických substrátů. Rovnice 3.1 uvádí fermentaci laktátu, který byl v rámci diplomové práce aplikován na dvou lokalitách.



Při fermentaci laktátu vzniká octan, oxid uhličitý a elementární vodík, který dále odštěpuje elektron a stává se tak jeho donorem podle následující reakce:



Odštěpením těchto elektronů následně dochází k okamžitému zvýšení relativní elektronové aktivity (pE) v podzemní vodě a tím pádem k nárůstu E_H podzemní vody. Elektrony uvolněné z elementárního vodíku jsou pak akceptovány molekulou chlorovaného uhlovodíku (vybrán PCE) podle rovnice:



Redukcí jednoho z atomů uhlíku z oxidačního čísla +II na 0 dochází k odštěpení chlóru a jeho nahrazení protonem vodíku za současného vzniku disociované HCl, která je ovšem v PV v extrémně nízkých koncentracích. Právě v tento okamžik – moment, kdy probíhá přijetí atomu vodíku uhlíkem – dochází k uvolnění energie, kterou bakterie uloží do ATP a NAD a dále využívají ke svému prospěchu a rozmnožování.

Chlorované ethyleny, podobně jako polychlorované bifenylly podléhají během procesu dechlorace řadě redukčních reakcí. Například zmíněný perchlorethylen je redukován podle schématu:



Každý krok vyžaduje nižší oxidačně-redukční potenciál než krok předcházející (Kansas et al., 1998, přejato z Černík et al., 2010). PCE je redukovatelný v širokém spektru redukčních podmínek, naproti tomu vinylchlorid lze redukovat pouze ve velice silných redukčních podmínkách, ve kterých probíhá redukce síranů a methanogeneze (Černík et al., 2010).

Po aplikaci laktátu dochází paralelně s reakcí 3.3 i k dalším reakcím, při kterých se spotřebovávají elektrony uvolněné rozkladem vodíku na proton H^+ a elektron. Jde například o redukci kyslíku na H_2O :



Redukci dusičnanů na dusitany nebo při dostatečně redukčním prostředí až na amoniakální dusík:



Nebo k redukcii trojmocného železa na železo dvojmocné:



Ideálním výsledkem aplikace laktátu sodného nebo jiného biologicky rozložitelného substrátu je dostatečně redukční prostředí, ve kterém dochází k redukci síranů na sirovodík:

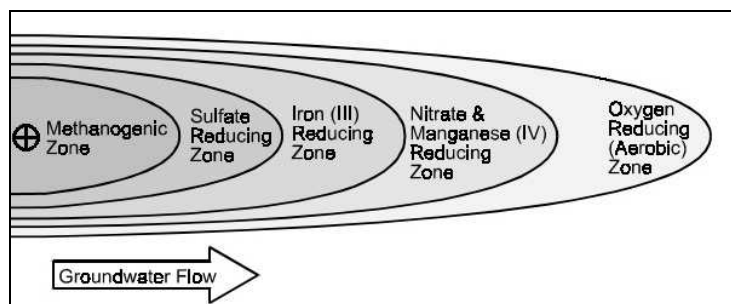


Klasifikace bakterií degradujících chlorované uhlovodíky běžně probíhá podle elektron-akceptoru, který využívají a společně s tím i podle oxidačně-redukční zóny horninového prostředí, ve které se vyskytují. Typické rozdělení bakterií podle jejich oxidačně-redukční zóny horninového prostředí popisuje tabulka 2 (US EPA, 2000). Elektron-akceptorové třídy mikrobiálních společenství jsou seřazeny od těch, jejichž oxidačně-redukční reakce, na kterých jsou založeny, uvolňují nejvíce energie po ty, které uvolňují energie nejméně (US EPA, 2000).

Tabulka 2: Typické elektron-akceptorové třídy bakterií

Dominance (as determined by relative energy generation)	Bacteria Electron Acceptor Class	Predominant CAH Biodegrada- tion Mechanism	Approx- imate Redox Potential (volts) ¹
<div style="text-align: center;"> Most dominant V Least dominant </div>	Oxygen- reducing (aerobes)	Aerobic oxidation	+0.82
	Nitrate- reducing	Reductive dechlorination	+0.74
	Mangane se (IV)- reducing		+0.52
	Iron (III)- reducing		-0.05
	Sulfate- reducing		-0.22
	Carbon dioxide- reducing (methana- trophs)		-0.24

Elektron-akceptorová třída bakterií, jejichž oxidačně-redukční reakce uvolňuje poměrně více energie bude dominovat nad třídou bakterií, jejichž reakce uvolňuje energie méně (US EPA, 2000). Základním faktorem této kompetice je však oxidačně-redukční potenciál – aerobní bakterie, které dominují v ORP vyšším než +800 mV a uvolňují mnoho energie s každou redukcí kyslíku na vodu, nebudou schopné přežít z energie, která je uvolňována methanogenezí. Zde pak bude výrazně dominovat třída CO₂ redukujících bakterií.



Obrázek 4: Šíření vlivu aplikace do horninového prostředí.

Obrázek 4 (přejat a upraven z US EPA, 2000) představuje, jak se jednotlivé elektron-akceptorové třídy budou šířit do okolního horninového prostředí – místo aplikace představuje vyznačený pod při levém kraji obrázku. Pokud je prostředí aerobní, tak se společně se zasakováním substrátem poměrně rychle do okolí rozšíří zóna redukující kyslík. Více reduktivní podmínky jsou nastavovány stále obtížněji, přičemž nejobtížnější je udržet v podzemní vodě podmínky redukující oxid uhličitý, které budou nastaveny pouze v prostředí, kde již byl zredukován veškerý kyslík, dusičnany, dusitany, čtyřmocný mangan, trojmocné železo i sírany. Takové podmínky lze reálně nastavit pouze v nejbližším okolí aplikačního vrtu, kde má aplikační činidlo největší účinek (samozřejmě v závislosti na aplikovaném množství a koncentraci substrátu a rychlosti proudění podzemní vody).

3.3.2 Použitelnost a limity použití

Metodu založenou na mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenaci lze po technické stránce považovat za velice slibnou, ze zdravotního hlediska bezpečnou a v dnešní době již velice dobře ověřenou in situ sanační metodu. Nejvýznamnější předností mikrobiálně podpořené in situ dehalogenace je fakt, že není bezpodmínečně nutný přímý kontakt mezi aplikovaným substrátem a kontaminantem. Mikrobiální společenstva po jejich namnožení kontaminaci aktivně vyhledávají za účelem zisku energie a základních stavebních látek pro svůj další vývoj. Tím nastavují vhodné podmínky k celoplošné degradaci kontaminace.

Lokality vhodné pro použití mikrobiálně podpořené in situ redukce jsou podle Černíka et al., 2010:

- ✓ Lokality, kde místní data indikují, že přítomný kontaminant (včetně jakýchkoli toxických meziproductů) může být snadno degradován přirozenou mikrobiální populací v anaerobních podmínkách.
- ✓ Podmínky horninového prostředí (zejména propustnost kolektoru) jsou vhodné pro injektáž a distribuci substrátu a k vytvoření in situ reaktivní zóny.
- ✓ Technicko-ekonomická studie ukazuje, že tato technologie je výhodnější než jiné dostupné sanační metody (např. monitorovaná přirozená atenuace, air-sparging, odtěžba, PRB, ISCO, chemická redukce).

Naopak několik podmínek, které mohou zamezit použití mikrobiálně podpořené in situ redukce (Černík et al., 2010):

- ✗ Lokalita má v krátkém dosahu (migrační doba) ovlivněné nebo ovlivnitelné příjemce nebo místa, která mohou být zásakem ohrožena.
- ✗ Lokalita obsahuje izolovaný produkt DNAPL nepřístupný pro aplikované činidlo.
- ✗ Na lokalitě panují složité hydrogeologické podmínky, které mohou předem zamezit cenově přijatelnému zásaku biologicky rozložitelného substrátu (např. lokality s nízkou propustností nebo vysokým stupněm heterogenity).
- ✗ Geochemické podmínky (příliš vysoké nebo příliš nízké pH) inhibují nárůst a rozvoj dechloračních bakterií.

Limitujícím faktorem aplikací fermentovatelných substrátů do podzemní vody může být dále čas potřebný pro rozvoj podmínek vhodných pro namnožení mikrobiálních společenstev.

Mikrobiálně podpořená reduktivní dehalogenace nemá okamžitý efekt na kontaminaci PV, je tedy třeba počítat s delším monitoringem podzemní vody i v rozpočtu. Nevýhodou je i většinou nedostatečná sanační kapacita na degradaci nízce-chlorovaných CIE (1,2-cis-DCE a VC) a jejich následná akumulace (v případě LS je k redukci DCE a VC třeba hodnota CHSK kolem 1 g/l PV). Tento problém je však poměrně jednoduše a levně řešitelný – kombinací metody s metodou jinou, například ISCO pro dočištění lokality. Další nevýhody jsou většinou fixované na charakter lokality – například hloubka kontaminace (narůstá s ní celková cena sanace kvůli hlubokým aplikačním a monitorovacím vrtům), absence vhodných kmenů bakteriálních společenstev redukující kontaminant, vysoký podíl látek v oxidovaném stavu, případně nátok vody s obsahem rozpuštěného kyslíku. Všechny tyto dílčí problémy by ale měly být efektivně zhodnoceny v technicko-ekonomické studii a při zvolení mikrobiálně podpořené redukci i technicky ošetřeny (očkování vhodných kmenů do podzemní vody, volba úzkoprofilových (levnějších) HGO, zamezení nátok oxidované vody do zájmového území).

Pomocí mikrobiálně podpořené dehalogenace, konkrétně aplikace laktátu, byly a jsou s úspěchem sanovány lokality kontaminované všemi typy chlorovaných ethylenů, dále byla účinnost metody s pozitivním výsledkem ověřena na chlorovaných alkanech (methany, ethany), chlorbenzenech, chlorovaných pesticidech, oxidačních činidlech, kovech rozpuštěných v podzemní vodě, síranech a dusičnanech (Černík et al., 2010). Mikrobiálně podpořená dehalogenace funguje i v případě polychlorovaných bifenyly (Wiegel et Wu, 2000).

Důležitou výhodou mikrobiálně podpořené dehalogenace jsou její poměrně **snadná cenová dostupnost** – aplikace může být provedena hydrogeologickými objekty, které se již na lokalitě vyskytují. Aplikace a příprava aplikačních roztoků fermentovatelných substrátů je nenáročná a vyjma následného monitoringu podzemní vody nejsou nutné další investice do lokality. Kontaminace je **degradována přímo v místě** jejího výskytu, aplikovaný roztok tedy používá stejné preferenční cesty, kterými pravděpodobně v minulosti procházela kontaminace. Biologická degradace kontaminace je řízena autochtonními mikroorganismy, které jsou pouze podpořeny v jejich činnosti přírodními substráty. Metoda je **velice flexibilní** – lze ji kombinovat s jinými sanačními činidly, nejen pro předúpravu horninového prostředí před aplikací nanoželeza. Lze ji využít například pro dočištění lokality po sanaci nejvýznamnějších ohnisek kontaminace nanoželezem. Nebo použít metodu jako levný způsob k odbourání více-kontaminovaných CIE (PCE a TCE) a po navrácení fyzikálně-chemických podmínek do normálu lokalitu dosanovat in situ oxidačními metodami.

3.4 *In situ redukce pomocí nanoželeza*

3.4.1 Princip metody

Chemické procesy popisující postupnou dehalogenaci chlorovaných uhlovodíků nanočásticemi elementárního železa byla poměrně dobře dokumentována na mnoha lokalitách. V případě abiotické redukce chlorovaných uhlovodíků pomocí nanoželeza je přímo atom železa elektron-donorem pro redukční reakci, což je poměrně zásadní rozdíl oproti fermentovatelným substrátům, kde je donorem elektronu až elementární vodík, jakožto jeden z produktů rozkladu injektovaného substrátu. Kovové nanoželezo (Fe^0) je v podzemní vodě velice reaktivním materiálem a snadno se tak stává elektron-donorem podle rovnice (Li et al., 2006):



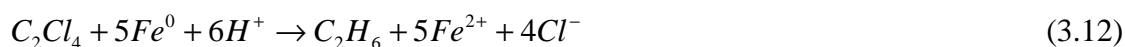
Chlorované uhlovodíky se naopak v oxidačně redukční reakci stávají elektron-akceptorem a podstupují proces reduktivní dechlorace podle rovnice:



kde R je nechlorovaný zbytek konkrétního uhlovodíku. K oběma dvěma procesům popsaných v rovnicích 3.9 a 3.10 dochází současně – během oxidace nanoželeza okamžitě dochází k redukci chlorovaného uhlovodíku:



Například k úplné redukci perchlorethylenu, běžného kontaminantu podzemních vod a životního prostředí obecně, nanoželezem až na ethan by bylo potřeba 5 atomů Fe^0 , tedy 10 volných elektronů. Reakce by probíhala podle rovnice (Li et al., 2006):



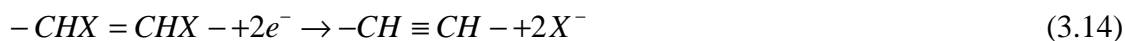
Z termodynamického hlediska je přesun takového množství elektronů v jednom kroku nepravděpodobný a byl by teoreticky možný pouze v případě, že molekula chlorovaného uhlovodíku setrvává na povrchu dostatečně dlouho. Přesný mechanismus reakcí během abiotické redukce chlorovaných uhlovodíků pomocí nanoželeza není přesně znám, předpokládají se dvě redukční cesty – sekvenční hydrogenolýza a reduktivní β -eliminace (Liu et al., 2005, přejato z Černík et al., 2010). Oba dva procesy jsou níže popsány.

Při **sekvenční hydrogenolýze** jsou vazby uhlík-halogen v halogenovaných uhlovodících při dostatečně silných redukčních podmínkách postupně nahrazovány vazbami uhlík-vodík za vzniku anionu daného halogenu a příslušného uhlovodíku. Obtížnost hydrogenolýzy závisí na typu uhlovodíku a zvyšuje se od alifatických uhlovodíků k aromatickým uhlovodíkům. Hydrogenolýza je ovlivněna přítomností a polohou substituentů kontaminantu. Obecně je možno reakci popsat rovnicí (Černík et al., 2010):

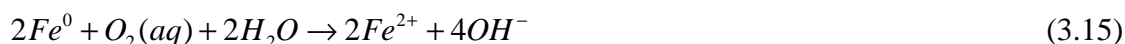


kde R představuje uhlovodíkový zbytek a X halogen.

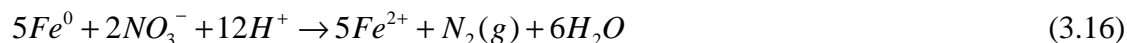
Během **reduktivní β -eliminace** halogenovaných organických látek dochází k vytvoření násobné vazby mezi atomy uhlíku a k odstranění atomů halogenů z molekuly rozpouštědla ve formě halogenidů. Logicky je zde zapotřebí, aby byl atom halogenu přítomen na dvou sousedních atomech uhlíku. Reakci halogenovaného ethenu lze obecně popsat rovnicí (Černík et al., 2010):



Po aplikaci nanoželezných částic se významně mění fyzikálně-chemické parametry podzemní vody a i její další parametry – koncentrace kontaminace, koncentrace jednotlivých oxidovatelných forem prvků obsažených v podzemní vodě. Pokud podzemní voda obsahuje rozpuštěný kyslík, je nanoželezo po aplikaci primárně spotřebováváno na jeho redukci podle rovnice:



Redukce kyslíku rozpuštěného ve vodě v prostředí, kam bylo aplikováno nanoželezo, je díky jeho velikému měrnému povrchu velice rychlá. Produktem redukce kyslíku je hydroxylový anion, redukcí kyslíku tedy dochází ke zvyšování hodnoty pH podzemní vody. Další, o stupeň více reduktivní, elektron-akceptorovou třídou je nitrát-redukující. Podobně jako kyslík, k redukci dusičnanů dochází pouze za předpokladu, že voda nebyla předpřipravena fermentovatelným laktátem a v podzemní vodě se vyskytují. K redukci dusičnanů na plyný dusík dochází podle rovnice:



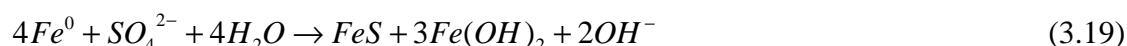
Oxidačně-redukční potenciál rovnice 3.16 je výrazně kladný a reakce je termodynamicky příznivá za většiny podmínek (Nosek et Černík, 2011). Díky vysoké reaktivitě elementárního železa dochází dále k redukci samotné podzemní vody podle reakce:



Produktem redukce vody je elementární vodík, který se dále rozkládá na vodíkový proton a elektron, jehož lze využít jako další elektron-donor a působí reduktivně na horninové prostředí dle reakce 3.2. Navíc dochází k další emisi hydroxylových anionů a tím ke zvyšování pH, vlivem čehož se z vody začíná srážet Ca^{2+} a další bazické kationy podle reakce:



Dochází tak zároveň i ke snižování koncentrace hydrogenuhlíčitanu v PV. Podzemní voda se tak snaží pufrovat rostoucí pH spotřebou hydroxylových anionů. V důsledku koroze železa, ať už aerobní, nebo anaerobní, dochází k nárůstu koncentrace iontů OH^- a s těmi roste i hodnota pH celého systému. Ta často vystoupí až k hodnotám kolem 10, v závislosti na tlumící kapacitě vody (Černík et al., 2010). Při oxidačně-redukčním potenciálu podzemní vody na úrovni -100 mV dochází k redukci síranů na sulfidy dle rovnice (Nosek et Černík, 2011):



Dochází tak k dalšímu uvolňování OH^- do podzemní vody a tím k zvýšení jejího pH. V nejbližším okolí aplikačních vrtů by měl dle teorie oxidačně-redukční potenciál dosahovat dostatečně nízkých hodnot pro redukci oxidu uhličitého z podzemní vody na plyný methan. ORP by měl při redukci oxidu uhličitého dosahovat hodnot kolem -200 mV. K redukci dochází podle rovnice:



Obecně lze prohlásit, že CO_2 je z uvedených látek nejhůře redukovatelný a reakce probíhá velice pomalu.

3.4.2 Použitelnost a limity použití

Metoda reduktivní dehalogenace chlorovaných uhlovodíků založená na aplikaci nanočástic elementárního železa je velice dobře ověřenou in situ sanační technologií na různých lokalitách v ČR i v zahraničí. Nejvýznamnější předností in situ chemické redukce nanoželezem oproti jiným redukčním metodám je jeho velice silný redukční potenciál

schopný redukovat nejen více-chlorované uhlovodíky, které lze redukovat i jinými sanačními činidly – např. fermentovatelnými organickými substráty, ale i velice rezistivní produkty rozkladu – méně-chlorované CIU (VC, 1,2-c-DCE, 1,2-t-DCE,...). Proto je vhodné aplikaci nanoželeza nastavit co nejefektivněji do oblastí, kde dochází k největší akumulaci rezistivních organických kontaminantů. Reaktivita nanoželeza je natolik vysoká, že nanoželezo se shlukuje do agregátů, které snižují jeho migrační schopnosti v horninovém prostředí. Tabulka 3 (Li et al., 2006) uvádí výčet kontaminantů, které lze in situ redukovat pomocí nanočástic elementárního železa:

Tabulka 3: Výčet kontaminantů redukovatelných pomocí nanoželeza

Chlorinated Methanes	Trihalomethanes
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	Bromoform (CHBr ₃)
Chloroform (CHCl ₃)	Dibromochloromethane (CHBr ₂ Cl)
Dichloromethane (CH ₂ Cl ₂)	Dichlorobromomethane (CHBrCl ₂)
Chloromethane (CH ₃ Cl)	
Chlorinated Benzenes	Chlorinated Ethenes
Hexachlorobenzene (C ₆ Cl ₆)	Tetrachloroethene (C ₂ Cl ₄)
Pentachlorobenzene (C ₆ HCl ₅)	Trichloroethene (C ₂ HCl ₃)
Tetrachlorobenzenes (C ₆ H ₂ Cl ₄)	<i>cis</i> -Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Trichlorobenzenes (C ₆ H ₃ Cl ₃)	<i>trans</i> -Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Dichlorobenzenes (C ₆ H ₄ Cl ₂)	1,1-Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Chlorobenzene (C ₆ H ₅ Cl)	Vinyl Chloride (C ₂ H ₃ Cl)
Pesticides	Other Polychlorinated Hydrocarbons
DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅)	PCBs
Lindane (C ₆ H ₆ Cl ₆)	Pentachlorophenol
	1,1,1-trichloroethane
Organic Dyes	Other Organic Contaminants
Orange II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S)	N-nitrosodimethylamine (NDMA) (C ₄ H ₁₀ N ₂ O)
Chrysoidin (C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄)	TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)
Tropaeolin O (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S)	
Heavy Metals	Inorganic Anions
Mercury (Hg ²⁺)	Perchlorate (ClO ₄ ⁻)
Nickel (Ni ²⁺)	Nitrate (NO ₃ ⁻)
Cadium (Cd ²⁺)	
Lead (Pb ²⁺)	
Chromium (Cr(VI))	

Lokality vhodné pro aplikaci nanočástic elementárního železa za účelem in situ chemické redukce jsou:

- ✓ Lokality, kde dochází k akumulaci rezistivních, mikrobiálně těžko redukovatelných kontaminantů, které jsou dobře přístupné nanoželezu.
- ✓ Podmínky horninového prostředí (zejména propustnost kolektoru) jsou vhodné pro injektáž a distribuci nanoželeza a k vytvoření in situ reaktivní zóny. To je naprosto zásadní podmínka aplikace kvůli nízkým migračním schopnostem nanoželeza. V případě aplikace nanoželeza do značně hydrogeologicky heterogenního nebo špatně propustného horninového prostředí, může dojít k rychlému odtoku velice drahého aplikovaného roztoku mimo zájmové území jedinou preferenční cestou, nebo naopak nanoželezo působí pouze ve vrtu a jeho nejbližším okolí bez efektu na horninové prostředí jako celek.

-
- ✓ Technicko-ekonomická studie ukazuje, že tato technologie je výhodnější než jiné dostupné sanační metody (např. monitorovaná přirozená atenuace, air-sparging, odtěžba, PRB, ISCO, mikrobiálně podpořená in situ redukce).

Naopak několik podmínek, které mohou významně omezit použití chemické in situ redukce pomocí nanoželeza:

- ✗ Lokalita obsahuje izolovaný produkt DNAPL nepřístupný pro aplikované činidlo.
- ✗ Na lokalitě panují složité hydrogeologické podmínky, které mohou v horninovém prostředí předem zamezit vytvoření dostatečně velké reaktivní zóny nanoželezo-kontaminant (např. lokality s nízkou propustností nebo vysokým stupněm heterogenity, viz výše).
- ✗ Lokální geochemické podmínky (například příliš nízké pH nebo vysoký ORP). Nanoželezo je pak spotřebováváno primárně na neutralizaci podzemní vody v případě nízkého pH, respektive na redukci rozpuštěného kyslíku a dalších oxidických forem iontů (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , atd.) v podzemní vodě.
- ✗ Lokalita má v krátkém dosahu (migrační doba) ovlivněné nebo ovlivnitelné příjemce nebo místa, která mohou být zásakem ohrožena. Tato podmínka je lehce irelevantní vzhledem k nízké mobilitě nanoželeza v podzemní vodě, nabírá však na důležitosti například v bezprostřední blízkosti povrchových toků nebo při realizaci sanace v průmyslových areálech, kde se částečně podzemní voda využívá.

Důležitým limitujícím faktorem použití in situ chemické redukce nanočásticemi nulmocného železa je jejich poměrně vysoká cena oproti jiným in situ sanačním technologiím. Z toho důvodu je velice výhodné kombinovat aplikaci nanoželeza s levnějšími sanačními technologiemi jako je mikrobiálně podpořená reduktivní dehalogenace laktátem sodným nebo jiným fermentovatelným substrátem. Ať už jako kombinovanou metodu, jejíž princip je popsán výše, tak lze použít nanoželezo na redukci ohnisek kontaminace a následně plošně dosanovat zájmové území dobře migrujícím laktátem sodným. Další limit použití in situ redukce pomocí nanoželeza je podobný jako v případě mikrobiálně podpořené reduktivní dehalogenace – s hloubkou kontaminace se zvyšuje celková cena sanace kvůli potřebě hlubších vrtů, zároveň je také potřebná hustší síť aplikačních a monitorovacích vrtů kvůli sníženým migračním schopnostem nanoželeza. Všechny předvídatelné obtíže spojené s aplikací nanoželeza by měly být zmíněny a zejména finančně vyčísleny v příslušné části technicko-ekonomické studie lokality.

4 Aplikace kombinované metody na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem

První test účinnosti kombinované metody sanace chlorovaných uhlovodíků byl proveden v areálu bývalé obalovny živičné drti podniku Stavby silnic a železnic Karlovy Vary. Bývalá obalovna drti se nachází přibližně 1500 m jihovýchodním směrem od centra města Rožmitál pod Třemšínem, vpravo při silnici vedoucí na Plzeň. V minulosti sloužila oblast bývalé obalovny jako lom stavebního kamene. Z tohoto období zde zbývá zatopený lom nacházející se v těsném sousedství lokality severním směrem. Dále pak nahodilé žulové balvany a menší lůmky. Východně od zatopeného lomu se nachází nelegální skládka komunálního odpadu. Po celé délce lokality prochází v jejím západním sousedství náhon řeky Vlčavy. Jižním směrem od areálu ve vzdálenosti cca 150 m se nachází nejbližší obytné budovy – osada U Pátého hamru.

V průběhu osmdesátých let minulého století byla lokalita využívána jako obalovna živičné drti. Během tohoto období bylo horninové prostředí významně kontaminováno polychlorovanými bifenylly, které byly dříve používány k odmašťování. Lokalita je od devadesátých let do dnes sanována sanačním čerpáním podzemní vody a jejím ex situ čištěním filtry s aktivním uhlím. Oblasti s nejvyššími hodnotami kontaminantů v podzemní vodě jsou dále sanovány in situ redukčními metodami. Na lokalitě (tj. celý areál bývalé obalovny živičné drti SSŽ) byly poprvé pilotní testy s nanoželezem provedeny v roce 2007 (pro více informací odkazují na diplomovou práci Karla Wasky – Waska, 2008). Na zájmovém území lokality (tj. oblast vrtu HJ-24 a řady vrtů V-x) byl proveden zásak nanoželeza poprvé v roce 2010, tento je vyhodnocen v diplomové práci Liubou Asenové (Asenova, 2011).

Cílem provedených prací na zájmovém území bylo prohloubení znalostí o horninovém prostředí pro vybudování aplikačně-monitorovacího systému hydrogeologických vrtů vhodných pro aplikaci činidel kombinované metody a následně pomocí monitoringu vývoje hladin podzemní vody, fyzikálně-chemických parametrů, anorganických parametrů a vývoje kontaminace PCB dokumentovat účinnost aplikace kombinované metody a vliv jejích jednotlivých fází na chemismus podzemní vody.

Předkládaná diplomová práce vyhodnocuje výsledky pilotního zásaku laktátu sodného, který proběhl na lokalitě v říjnu roku 2011, v kombinaci se zásakem kovových nanočástic železa, který proběhl v dubnu 2012. Vliv kombinované metody byl vyhodnocen v časovém intervalu od zásaku laktátu až do konce ledna 2014. Parametry, které nebyly hodnoceny v předchozí diplomové práci, jsou vyhodnoceny a interpretovány v práci této.

4.1 Základní údaje o zájmovém území

4.1.1 Popis zájmového území

Zájmové území, na kterém byl vystavěn systém aplikačních a monitorovacích vrtů, se nachází mezi tělesem skládky a náhonem řeky Vlčavy. Těleso skládky se nachází východním směrem od aplikačního systému a tvoří jej jak zespoda, tak shora odizolovaná směs kontaminovaného materiálu PCB – zejména zbytky železobetonových a betonových konstrukcí budov, kontaminované zeminy). Na straně západní od vybudovaného systému vrtů se nachází náhon řeky Vlčavy.

Terén vyvýšený nad okolím tělesem skládky je zalesněn borovicemi. Zbytek areálu pokrývají většinou smrky. Cesty jsou asfaltové, případně hliněné a část lokality je vyčleněna pro sanační stanici a zázemí její obsluhy. Část území je pokryta travním porostem.

Aplikační systém se sestává ze dvou řad vrtů V-1 až V-8 a HJ-24. Vrty HJ-4 a HJ-24 v minulosti dosahovaly silně nadprůměrných hodnot kontaminace, proto byl aplikační systém vrtů vybudován právě v jejich blízkosti.

Mapky lokality s vyznačeným zájmovým územím, skládkou kontaminovaného materiálu a oblastí in situ aplikací jsou k nahlédnutí v příloze 1.

4.1.2 Geologické poměry

Povrch je na lokalitě tvořen 0,3-2,5 m mocnými navážkami a písčítým až hlinitopísčítým eluvium matečného biotitického granodioritu. Eluvium je překryto písčitojílovitými hlínami a navážkami o mocnosti do cca 2 m. Mocnost eluvia je značně proměnlivá od 1 m (HJ-24) do 6 m (HJ-18). Níže je vyvinut různě navětralý granodiorit, který přechází směrem k povrchu až v hrubozrnný písek. Při bázi sanačních vrtů se vyskytuje zdravý granodiorit. Ten je místy nepravidelně rozpukáný s puklinami buď vyplněnými křemenem či s povlaky oxyhydroxidů železa svědčícími o intenzivnějším oběhu podzemní vody. Při západním okraji areálu obalovny tvoří granit balvanitou suť, což je pozůstatkem po těžbě kamene (Jelínek, 1990).

Podle výsledků kruhového vertikálního elektrického sondování byl určen převládající směr protažení puklin v žule určen SSZ – JJV (Jelínek, 1989).

Geologický profil zájmového území začíná při povrchu vrstvou slabě jílovité písčité hlíny, která dosahuje mocnosti 2,5 m. V jejím podloží následuje poloha silně zvětřalého až písčitého granodioritu, který se nachází v hloubkovém intervalu od 2,5 do 4 m pod terénem. S hloubkou postupně přechází do polohy méně zvětřalého písčitého rozpadavého granodioritu, který byl lokalizován v hloubce 4-7 m pod terénem. Hlouběji (7 až 10 m pod terénem) byla vrtnými pracemi doložena poloha lehce zvětřalého granodioritu. Vzhledem k velice malým rozměrům zájmového území se nepředpokládá významná změna geologického profilu v tomto prostoru.

4.1.3 Hydrogeologické poměry

Oblast je z hydrogeologického hlediska charakterizována v mělké zóně průlinovou, v hluboké pak puklinovou propustností. Vzhledem k nerovnoměrnému rozpukání je zde pozorována velká heterogenita hydraulické vodivosti, která souvisí právě s puklinovým systémem v granodioritu. PV není v areálu bývalé obalovny využívána. Nejbližší využití PV je v osadě U Pátého hamru, kde je voda ze studen využívána pouze na zalévání rostlin.

Generelní směr proudění podzemní vody ve stavu neovlivněném sanačním čerpáním je v areálu obalovny k jihozápadu až západu směrem k místní erozní bázi (náhonu řeky Vltavy). Lokálně však vlivem hloubky podloží a litologie pokryvných útvarů dochází místy k odchylkám od uvedených směrů (Jelínek, 1990).

Koeficienty hydraulické vodivosti horninového prostředí na lokalitě dosahují hodnot od $1,2 \cdot 10^{-7}$ do $3,1 \cdot 10^{-6}$ m/s. Hodnoty koeficientů transmisivity byly stanoveny v rozmezí $1 \cdot 10^{-6}$ až $1,1 \cdot 10^{-5}$ m²/s (Jelínek, 1990). Podle Jetela (1982) odpovídají tyto hodnoty třídě propustnosti VI a VII, jedná se tedy o horniny slabě až velmi slabě propustné. Tyto hodnoty jsou vztaženy spíše k zdravému granodioritovému podloží s puklinovou propustností,

přípovrchová zóna s propustností průlinovou může mít koeficient hydraulické vodivosti až o dva řády vyšší.

Hlavní kolektor zájmového území tvoří zóna zvětřalého granodioritu, případně v nižších partiích pak zóna přípovrchového rozpukání mateční horniny. Je zde vytvořena souvislá zvodeň s volnou hladinou podzemní vody. Celý kontaminovaný kolektor je dotován vsakem srážkové vody a přítokem podzemní vody od SV směru.

Hladina podzemní vody zájmového území dosahuje hodnot od 502 do 507,5 m n.m. v závislosti na sanačním čerpání, in situ aplikacích a ročním období. Ustálené neovlivněné HPV se pohybují v úrovni mezi 505 a 507 m n.m. V létě 2010 byla na zájmovém území provedena stopovací zkouška (aplikační vrty HJ-24, V-1 a V-3; monitorovací V-2 a V-4). Pro více informací odkazují na DP Asenové (2011).

Výsledky stopovací zkoušky z roku 2010 shrnuje tabulka č.4 (Asenova, 2011)

Tabulka 4: Výsledky stopovací zkoušky z roku 2010

Stopovač - BROMIDY	V - 2	V-4
L (m)*	3,5	9,25
průtok vody vrtem (m ³ /den)*	0,016	0,016
t ₁ (hod)	41	104,4
t _{pik} (hod)	840	1200,6
t _{střed} (dny)	74,4	112,23
v _{střed} (m/den), (=L/t _{střed})	0,05	0,088
v _{pik} (m/den), (=L/t _{pik})	0,1	0,185
v _{max} (m/den), (=L/t ₁)	2,05	2,13
D _L (m)	0,54	1,29
Pe()	6,47	7,19
návratnost stopovače (%)	2,72	1,97

4.1.4 Charakteristika znečištění

Od počátku 80. let do roku 1986 se v areálu bývalé obalovny drti podniku SSŽ Karlovy Vary používal Delor 103, který patří mezi nízkochlorované směsi PCB. Dále byl v obalovně používán lehký topný olej k vytápění. V roce 1986 byl zjištěn havarijný únik ropných látek (NEL) a polychlorovaných bifenyly (PCB). Přítomnost těchto látek byla zjištěna v toku Vlčava a domovních studních v osadě U Pátého hamru (až 70 µg PCB/l), která leží asi 200 m JV směrem od areálu obalovny (Lacinová et al., 2007).

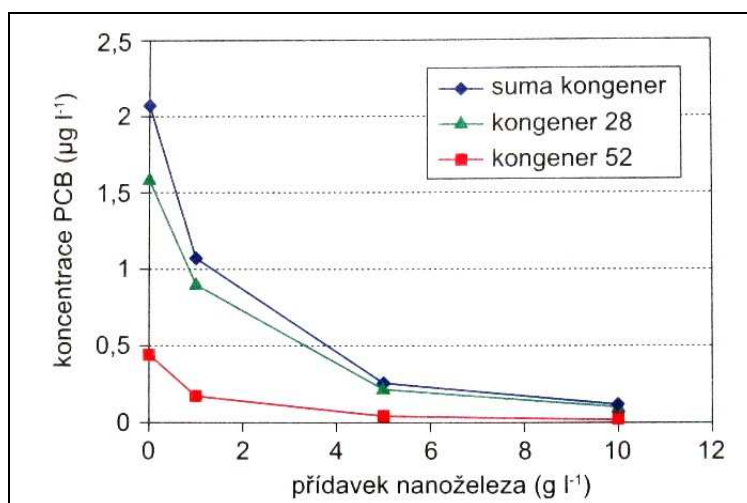
Hlavním kontaminantem zájmového území jsou PCB, v celé ploše lokality je pak následován ropnými uhlovodíky (NEL). Hlavními kongenery tvořící cca 95% celkové kontaminace zájmového území jsou kongener 28 (2,4,4'-trichlorbifenylyl) a kongener 52 (2,2',5,5'-tetrachlorbifenylyl). Předpokládaným zdrojem kontaminace PCB na zájmovém území je zbytkové znečištění v okolí zatěsněné skládky.

V minulosti v areálu jezdily nákladní automobily, jejichž korby byly před naložením živičných směsí ošetřeny Delorem 103 pro snížení lepivosti živičných směsí na povrch koreb. Skládka obsahuje zejména železobetonové konstrukce kontaminované PCB a kontaminované zeminy. Izolace je tvořena tvrzenou plastovou fólií, jejíž pevnost a izolace je dále zvýšena vrstvou hliníku.

4.2 Shrnutí předchozích aplikací na lokalitě

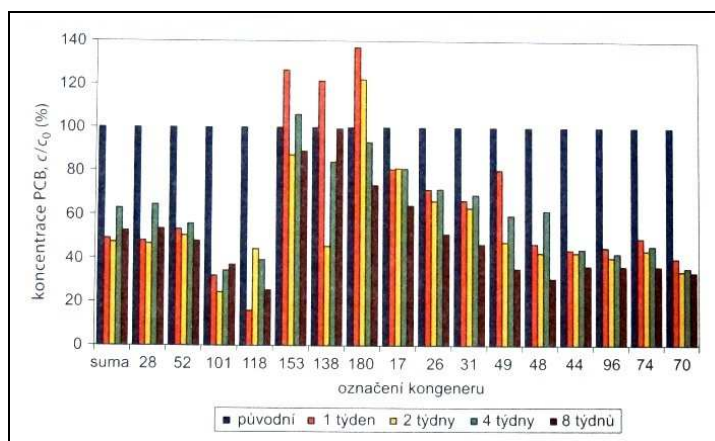
4.2.1 Laboratorní testy

Před prvními in situ aplikacemi na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem v roce 2007 byly provedeny nejprve laboratorní testy. Testovaná voda z lokality dosahovala celkových koncentrací PCB kolem 2 $\mu\text{g/l}$. Při testech byla sledována závislost účinnosti odbourávání PCB na množství přidaného nanoželeza a kinetika odbourávání sumy indikátorových kongenerů i jednotlivých indikátorových kongenerů. Graf na obrázku 5 (Černík et al., 2010) uvádí závislost úbytku celkové koncentrace PCB na množství přidaného nanoželeza pro sumu indikátorových kongenerů PCB a pro v tomto vzorku majoritní kongenery 28 a 52 (podíl kongeneru 28 je 82% a podíl kongeneru 52 je 16% z celkové sumy indikátorových kongenerů). Doba kontaktu v koncentračním testu činila 28 dní (Černík et al., 2010).



Obrázek 5: Koncentrační test pro sumu kongenerů a kong. 28 a 52

Graf na obrázku 6 (Černík et al., 2010) reprezentuje výsledek kinetického testu na podzemní vodě z lokality Rožmitál pod Třemšínem. Test probíhal po dobu dvou měsíců a celkové aplikované množství nanoželeza bylo 1,5 g/l. Pro většinu kongenerů je zaznamenán pokles jejich obsahu v podzemní vodě a to přibližně na 50% oproti původní hodnotě koncentrace hned v prvním týdnu po aplikaci nanoželeza a dále se již podstatně nemění. U tří kongenerů je patrný nárůst jejich koncentrace oproti původnímu stavu, tyto výsledky jsou však výrazně ovlivněny větší chybou měření při velice nízkém obsahu těchto indikátorových kongenerů (Černík et al., 2010).

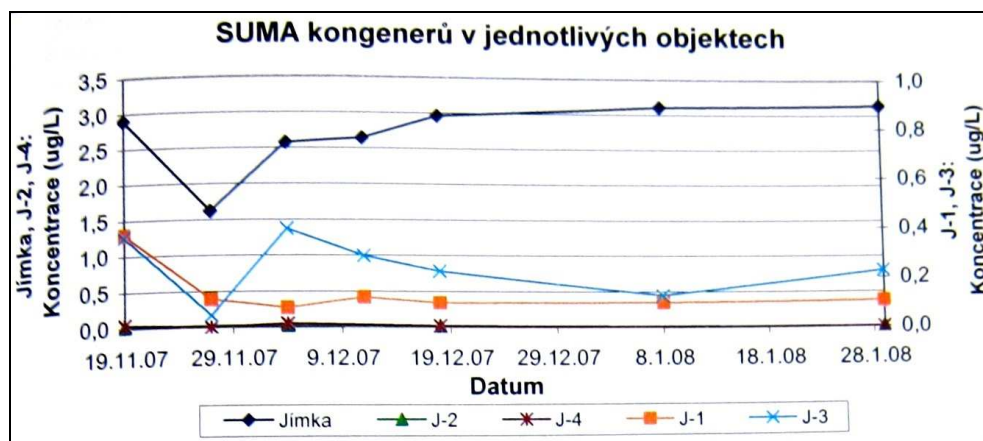


Obrázek 6: Kinetický test pro sumu PCB a jednotlivé kongenery

4.2.2 Aplikace nanoželeza z roku 2007

První pilotní test nanoželeza na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem byl proveden 19.11.2007 na objektech J-1, J-2, J-3 a J-4. Před aplikací, v průběhu i po ní byly sledovány fyzikálně-chemické parametry. Podzemní voda na lokalitě měla kyselé pH (4,86), relativně nízký ORP (-50 mV), konduktivitu okolo 1130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku. Tyto parametry byly shledány jako vhodné k zahájení pilotního testu. Celkem bylo aplikováno 100 kg 20% suspenze nanoželeza, do každého vrtu 25 kg. Aplikovaná koncentrace se pohybovala v rozmezí 1-10 g/l. Celá injektáž trvala 24 hodin (Waska, 2008).

Pro hodnocení pilotního testu bylo stěžejní pozorování průběhu koncentrace PCB na dvou aplikačních vrtech J-1 a J-3 a sanačně-monitorovacím objektu Jímka. Vrtů V-2 a V-4 se nacházejí v hydraulickém stínu Jímky, která svým čerpáním zabraňuje nátok kontaminace do těchto vrtů. Z vývoje sumy kongenerů v čase (obrázek 7) je patrný vliv ředění PV bezprostředně po injektáži. Pro zhodnocení účinku aplikace nanoželeza je třeba vycházet ze dvou skutečností: Za prvé, laboratorní ověření dokázalo na vzorcích z lokality přibližně 80% redukci PCB ve vzorcích v přímém kontaktu kontaminantu s nanoželezem. Za druhé, vyhodnocení stopovací zkoušky prokázalo přibližně 20% vliv PV proudících z aplikačních vrtů do HGO Jímka (Waska, 2008).



Obrázek 7: Suma kongenerů v jednotlivých HGO lokality během pilotní zkoušky 2007

Z obrázku 7 a tabulky 5 (Waska, 2008) je patrný dlouhodobý účinek redukční směsi nanoželeza ve vrtech J-1 a J-3, kde se hodnoty koncentrace kontaminace stabilně drží po původními hodnotami až do konce sledovaného období. Ze zmíněné stopovací zkoušky vyplývá poměrně nízká komunikace mezi aplikačními vrty a HGO Jímka, což se potvrdilo i při následném monitoringu kontaminace – projevil se pouze efekt ředění PV. Aplikací pravděpodobně došlo k uvolnění kontaminace z nenasycené zóny nebo kontaminaci mohly uvolnit vrtné práce (Waska, 2008). Nedostatečná komunikace Jímky s ostatními HGO oblastmi je způsobena především drenážním potrubím využívající Jímku jako vsakovací jímku pro vodu drénovanou z okolí.

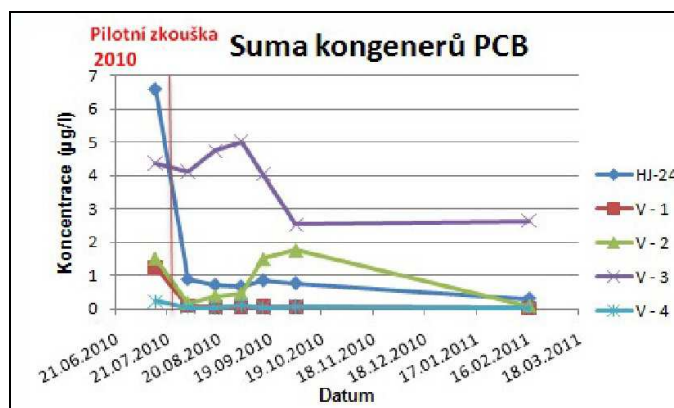
Tabulka 5: Absolutní a relativní koncentrace PCB v jednotlivých HGO

Datum:	19.11.2007		4.12.2007		18.12.2007		29.1.2008	
Objekt:	ng/l	%	ng/l	%	ng/l	%	ng/l	%
Jímka	2900	100	2570	89	2960	102	3140	108
J-1	370	100	77	21	96	26	106	29
J-2	16	100	20	125	2,5	16	-	-
J-3	362	100	390	108	223	62	227	63
J-4	42	100	48	114	16	38	-	-

Po měsíci od aplikace byl prokázán relativní úbytek PCB na vrtu J-1 74% a na vrtu J-3 38% původních předaplikačních hodnot. S časem (2 měsíce od aplikace) se relativní úbytek oproti stavu před aplikací lehce snižuje. Vrt J-2 a J-4 dosáhly po měsíci snížení 85% v případě J-2 a 62% v případě J-4, tyto HGO však dosahují koncentrací v desítkách ng/l. Tyto poklesy nejsou z bilančního hlediska významné. Kontaminace PCB objektu Jímka nebyla významně ovlivněna, po měsíci zde byly koncentrace PCB lehce nad hodnotami před aplikací. Vzhledem ke komunikaci Jímky s nejasným zdrojem kontaminace není vyhodnocení účinnosti aplikace nanoželeza na tomto HGO relevantní (Waska, 2008).

4.2.3 Aplikace nanoželeza z roku 2010

Druhá aplikace nanoželeza na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem proběhla od 14. do 20.7.2010. Aplikačními vrty byly V-1, V-3 a HJ-24 (viz obrázek 9). Celkově bylo aplikováno 150 kg 20% suspenze nanočástic elementárního železa. Aplikace probíhala kontinuálním nálevem suspenze o koncentraci 4 g/l do aplikačních HGO. Před samotnou aplikací nanoželeza byly sledovány fyzikálně chemické parametry: pH PV se pohybovalo kolem 7, ORP nabýval hodnot mezi 150 až 250 mV (Asenova, 2011).



Obrázek 8: Suma kongenerů v průběhu pilotní zkoušky 2010

Jak představuje graf na obrázku 8 (Asenova, 2011), na lokalitě byl prokázán jasný pokles koncentrace kontaminace PCB vlivem aplikace nanoželeza. Je zde pozorován významný rozdíl mezi aplikačními a monitorovacími objekty. Oba typy vrtů zaznamenaly klesající trend hodnot koncentrace kontaminace. K nejvýznamnějšímu snížení koncentrace PCB došlo v případě vrtu HJ-24 z 6,7 µg/l na 0,4 µg/l, což znamená relativní redukci kontaminace vlivem nanoželeza o 94%. Podobný, méně výrazný trend je znatelný i na dalších aplikačních vrtech včetně monitorovacího vrtu V-2. Vrt V-2 je charakteristický významným vlivem naředění PV aplikační suspenzí a následnému nárůstu koncentrace PCB zpět k hodnotě před aplikací. Z dlouhodobého hlediska se však prosadily redukční podmínky a koncentrace PCB se po cca 6 měsících významně přiblížila nule. Vývoj na V-4 není z bilančního hlediska významný

z důvodu nízkých předaplikačních hodnot kontaminace (první stovky $\mu\text{g/l}$), ale i ty po aplikaci nanoželeza ještě dále klesly na desítky $\mu\text{g/l}$ až pod limit stanovení (Asenova, 2011).

4.3 Metodika prací na zájmovém území

V roce 2011 byla na zájmovém území provedena aplikace biodegradovatelného substrátu (laktátu sodného). Aplikaci předcházel monitoring znečištění podzemní vody. Po aplikaci laktátu byly koncentrace chlorovaných uhlovodíků průběžně sledovány. Vliv zásaku sanačního činidla na podzemní vodu a její kontaminaci byl vyhodnocen.

V dubnu 2012 bylo na zájmovém území aplikováno nanoželezo typu NANOFER 25S. Parametry podzemní vody byly před i po zásaku nanoželeza sledovány. Vliv aplikace nanoželeza na PV a její kontaminaci vyhodnocen. Monitorovány byly v období let 2011-2013 hladiny podzemní vody ve vrtech na zájmovém území, fyzikálně-chemické parametry PV, vybrané anorganické parametry a koncentrace kontaminantů v podzemní vodě.

Při pilotní aplikaci kombinované metody bylo využito jak nově vybudovaných vrtů (tj. vrty V-5 až V-8) tak zároveň i vrtů stávajících tj. HJ-24 a V-1 až V-4. Byly sledovány hladiny podzemní vody a proveden dvoufázový zásak aplikačního činidla – první fáze laktát sodný – ekologicky rozložitelný substrát jako podpora pro mikrobiálně reduktivní dehalogenaci a v druhé fázi byly aplikovány nanočástice kovového železo jako hlavní redukční činidlo působící přímou redukcí na kontaminant PCB.

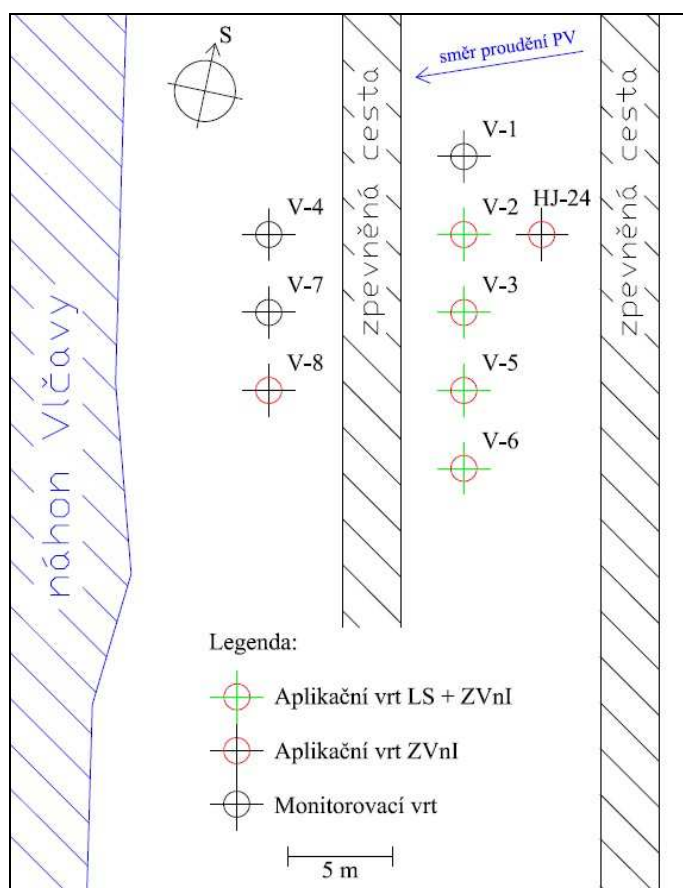
4.3.1 Geofyzikální měření na zájmovém území

Na lokalitě byly projektovány geofyzikální práce – radarové a multielektrodové měření. Výstupy těchto měření sloužily pro situování nových sanačních vrtů. Terénní geofyzikální práce na zájmovém území proběhly 16. června 2011. Cílem průzkumu bylo nedestruktivně definovat polohu větších balvanů nebo mělce uloženého skalního podloží.

Na lokalitě byly proměřeny dva profily. Profil R1 byl situován do osy polní cesty v areálu bývalé obalovny a profil R2 vedl vně plotu podél silnice mezi areálem a náhonem řeky Vlčavy (viz příloha 2.1). S ohledem na absenci mapových podkladů byla profilová síť vztažena k poloze vrtu V-3 a výškové poměry k úrovni silnice vedoucí podél náhonu Vlčavy na hranici areálu. Vrt V-3 se nacházel na metrůž 11, niveleta silnice byla 0. Výškové poměry na profilu R1 byly pouze odhadnuty. Délka jednotlivých profilů byla 47 metrů. Multielektrodové měření odporové tomografie se uskutečnilo na celé délce profilu, radarové měření proběhlo pouze v části určené pro budoucí vrty, a to od metrůže 10 po 40. Použití dvou metod s ohledem na absenci výsledků předchozích průzkumů umožnilo lépe interpretovat jednotlivá měření. Určitý posun v poloze či hloubkách jednotlivých objektů či vrstev je zapříčiněn odlišnou geometrií měření. Radarový signál je de facto normálovým odrazem v místě měření, multielektrodové výsledky odrážejí s narůstající hloubkou více hodnoty širšího okolí vrtu (Hrubec, 2011).

4.3.2 Vrtné práce – rozšíření stávajícího aplikačního systému

Vrtné práce na zájmovém území probíhaly ve dvou fázích – první proběhla v dubnu 2010 (skupina V-1 až V-4) – tyto vrty byly odvrtny a vystrojeny PVC pažnicí o průměru 110 mm do hloubky 3,5 m pod terénem. Pro více informací o těchto vrtech odkazují na předchozí diplomovou práci (tj. Asenova, 2011).



Obrázek 9: Situace sledovaných vrtů

Druhou fází vrtných prací byly těsně před aplikací kombinované metody na zájmovém území vytvořeny celkem 4 nové aplikační vrty. Vrty byly vybudovány v roce 2011 a byla jimi rozšířena aplikačně-monitorovací síť vrtů V-1 až V-4 o V-5 až V-8. Vybudovaný systém je uveden na obrázku 9. Nové vrty byly vytvořeny jižním směrem od stávajícího aplikačního systému z důvodu zvyšujících se koncentrací kontaminace od vrtu V-1 k vrtu V-3. Vrty V-5 až V-8 dosahují hloubky 7,5-8,5 m pod terénem a jsou vystrojeny PVC pažnicí o průměru 110 mm. Naražená hladina nově vybudovaných vrtů byla zachycena v hloubkách od 4 do 7 m pod terénem. Konkrétní hloubky vrtů a další parametry vrtání jsou uvedeny v tabulce 6 (částečně (V-1 až V-4) Asenova, 2011).

Tabulka 6: Seznam hloubek vrtů

Název vrtu	Odvrtaná hloubka (m)	Odvrtaný průměr	Výstroj	Perforace (m p.t.)	Zatěsnění (m p.t.)	Obsyp perforace
V-1	3,5	150 mm	PVC 110 mm	1,5 – 3,5	0 – 1,5	kačírek 4/8
V-2	3,5	150 mm	PVC 110 mm	1,5 – 3,5	0 – 1,5	kačírek 4/8
V-3	3,7	150 mm	PVC 110 mm	1,5 – 3,7	0 – 1,5	kačírek 4/8
V-4	3,7	150 mm	PVC 110 mm	1,5 – 3,7	0 – 2	kačírek 4/8
V-5	7,5	150 mm	PVC 110 mm	2 – 7,0	0 – 2	kačírek 4/8
V-6	8,5	150 mm	PVC 110 mm	2 – 8,0	0 – 2	kačírek 4/8
V-7	7,8	150 mm	PVC 110 mm	2 – 7,3	0 – 2	kačírek 4/8
V-8	7,8	150 mm	PVC 110 mm	2 – 7,3	0 – 2	kačírek 4/8

Směr proudění podzemní vody podle dlouhodobého sledování hladin podzemní vody ubíhá západním směrem. Vzhledem k směru proudění PV bylo vrtnými pracemi vytvořeno zázemí pro aplikaci a dočištění zbylé kontaminace mimo skládku. Vznikl tak základ pro budoucí in

situ chemickou bariéru jako doplňkový systém k sanačnímu čerpání a ex situ čištění podzemních vod.

4.3.3 Aplikace sanačních činidel

4.3.3.1 Aplikace laktátu sodného

V začátku října roku 2011 byl proveden zásak laktátu sodného na zájmovém území. Aplikací roztok LS obsahoval vysoké koncentrace sodného kationu, chloridů a hydrogenuhličitanů, což se projevilo i na aplikačních vrtech. Laktát sodný byl zasakován do vrtů V-2, V-3, V-5 a V-6. Celkem bylo zasáknuto 140 l LS o koncentraci 30%. Do vrtu V-3 byla díky jeho nízké hltnosti zasáknuta nejmenší část zasakovaného množství. Zásak začal první dávkou – 40 l koncentrovaného (30%) laktátu a zbylých 100 l bylo zředěno na koncentraci 0,5-1% a injektováno do horninového prostředí v této formě. Celkem bylo zasáknuto přibližně 10-12 m³ sanačního činidla.

Tabulka 7: Injektážní vrtý a parametry aplikace laktátu sodného

Parametr	Hodnota
Doba aplikace	4.-5.10.2011
Oblast aplikace	V-2, V-3, V-5, V-6
Množství aplikovaného laktátu sodného	cca 40 kg
Množství aplikovaného 1% laktátu sodného	10-12 m ³
Koncentrace zasakovaného laktátu sodného	30% a 0,5-1%

Aplikace mléčnanu měla za úkol předupravit horninové prostředí pro aplikaci roztoku nanoželeza. Zásakem laktátu mělo být dosaženo nastavení redukčních podmínek v podzemní vodě (např. snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě). V návaznosti na sníženou koncentraci rozpuštěného kyslíku mělo být dosaženo i snížení koncentrací oxidovaných forem iontů síry, dusíku, fosforu a železa.

4.3.3.2 Aplikace nanoželeza

Druhá fáze aplikace kombinované metody spočívala v zásaku nanočástic kovového železa typu NANOFER 25S do horninového prostředí zájmového území. Tato fáze proběhla v druhé polovině dubna roku 2012. Nanoželezo bylo aplikováno do prostředí předupraveném laktátem sodným, který zajistil redukční podmínky a tím pádem nedocházelo v takové míře k spotřebě nanoželeza na redukci rozpuštěného kyslíku a oxidovaných forem iontů síry, dusíku, fosforu a železa. Pro zásak byla dodána suspenze 20% nanoželeza. Celkem jí bylo aplikováno 300 kg, které byly rovnoměrně rozděleny mezi vrtý HJ-24, V-2, V-3, V-5, V-6 a V-8. Během aplikace byla suspenze injektážní technikou ředěna na požadovanou cílovou koncentraci 2 g/l.

Tabulka 8: Injektážní vrtý a parametry aplikace nanoželeza

Parametr	Hodnota
Doba aplikace	24.-25.4.2012
Oblast aplikace	HJ-24, V-2, V-3, V-5, V-6, V-8
Množství aplikovaného nanoželeza	60 kg
Množství aplikovaného 20% nanoželeza	300 kg 20% suspenze
Koncentrace zasakovaného nanoželeza	2 g/l

Aplikací nanoželeza mělo být dosaženo snížení oxidačně-redukčního potenciálu a dále přímou redukcí působit na polychlorované bifenylly a tím snižovat jejich koncentrace v podzemní vodě.

4.3.4 Monitoring podzemní vody

Monitoring stavu a vývoje znečištění a chemismu podzemní vody byl realizován na celkem 9 hydrogeologických objektech (viz obrázek 9). Sledované parametry byly vybrané kongenery PCB, UCHR, CHSK_{Cr}. Bylo realizováno také měření fyzikálně-chemických parametrů při odběru PV (kyslík, teplota, pH, ORP a vodivost) a monitoring vývoje hladin podzemní vody na lokalitě i na zájmovém území.

Sledování hladin podzemní vody na zájmovém území probíhalo vždy společně s vzorkováním podzemní vody. HPV celé lokality jsou pak pravidelně měřeny v intervalu jednoho týdne obsluhou sanační stanice. Všechna měření hladiny podzemní vody jsou realizována elektronickým hladinoměrem typu G 30 značky Geospol Uhřetov. Hladiny podzemní vody byly graficky zpracovány v programu Surfer 10. Statistické zpracování závislosti bylo provedeno pomocí Pearsonových korelačních koeficientů.

Podzemní voda pro měření a laboratorní stanovení byla vždy odebírána staticky nerezovým vzorkovacím valem. PV určená pro měření fyzikálně-chemických parametrů byla odebrána do 0,1 l plastové vzorkovnice a následně v zázemí sanační stanice proměřena přístrojem WTW Multi 3430. Sondy byly po změření každého vzorku omyty destilovanou vodou.

Monitoring kontaminace CIU se skládal ze sledování průběhu koncentrací hlavních kongenerů PCB, které obsahoval Delor 103 používaný na lokalitě. Sledovanými kongenery byly 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180. V rámci úplného chemického rozboru podzemní vody byla realizována laboratorní stanovení pH, vodivosti, tvrdosti, acidity, alkality, celkové mineralizace, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, celkového Fe, NH₄⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, celkových uhličitánů, SiO₂, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, CHSK_{Cr}, barvy, sedimentu a pachu PV. Všechny laboratorní analýzy byly provedeny v akreditované laboratoři společnosti AQUATEST a.s. Data byla graficky zpracována v programech GW Chart (Winston, 2000) a MS Office Excel.

Mezi zásakem laktátu sodného (10/2011) a aplikací nanoželeza (4/2012) proběhla celkem 3 kola monitoringu podzemní vody (4 kola fyzikálně-chemických parametrů). Po aplikaci nanoželeza proběhlo celkem 10 kol monitoringu podzemní vody.

4.4 Výsledky prací na lokalitě v období 2012-2013

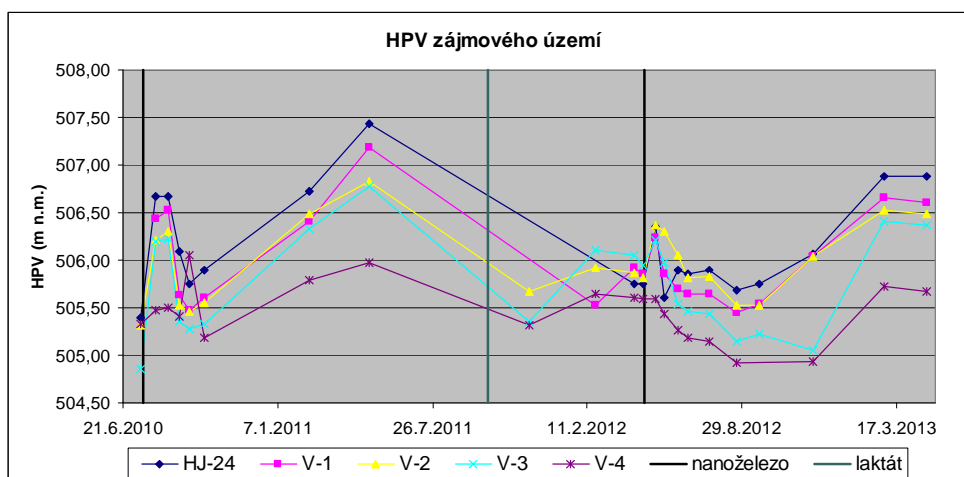
4.4.1 Výsledky průzkumných geofyzikálních prací

Na profilu R1 bylo jak radarovým měřením, tak odporovou tomografií nalezeno několik míst s možným výskytem balvanů (v okolí metrů 8, 23, 30 a 38). Mocnost navážek je zde od jednoho do dvou metrů. Skalní podloží nebylo odporovou tomografií jednoznačně stanoveno. Vertikální profil je pod navážkami patrně tvořen buď suťovými nebo štěrkovými materiály, případně žulovým eluviem s lokálními polohami jílu. Pevné skalní podloží lze podle výsledků radaru očekávat v hloubce okolo 5-7 metrů pod úrovní vozovky. Možná tektonická linie je interpretována na metrů 25 (Hrubec, 2011).

V profilu R2 byly vymapovány navážky či hlíny o mocnosti do jednoho metru. V jejich podloží se nachází patrně jílovité sedimenty do hloubky okolo 7-8 metrů, v této poloze nebyly zjištěny žádné balvany či bloky skalních hornin. Odporová tomografie již svým hloubkovým dosahem zastihla zvýšené odpory skalního podkladu. Možná tektonická linie je interpretována na metrůž 28 (Hrubec, 2011).

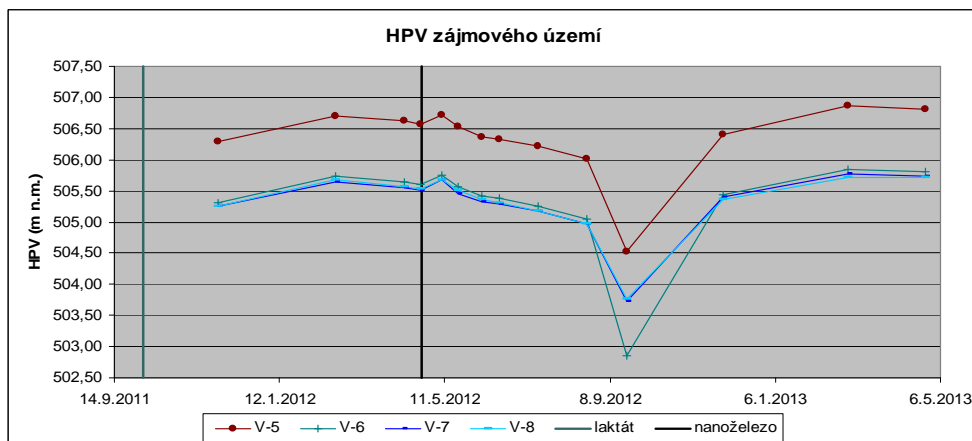
Situování vrtů mezi plot areálu a vnější silnici bylo tedy vyhodnoceno jako bezproblémové. V případě situace vrtů v linii, kterou tvoří staré sanační vrty řady HJ (v profilech označeny jako „studny“) bylo doporučeno přihlídnout k pravděpodobnému výskytu balvanů. Výsledky průzkumu jsou v grafické formě prezentovány v přílohách 2.2 a 2.3.

4.4.2 Vývoj hladin podzemní vody



Obrázek 10: Vývoj HPV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Obrázek 10 a obrázek 11 přehledně shrnují průběh hladin podzemní vody na vrtech zájmového území. Z grafů je patrná silná komunikace hladin v jednotlivých vrtech. Obecně nejvyšší úroveň hladiny podzemní vody na lokalitě za sledované období byla změřena 5.5.2011, podzemní voda reaguje zvýšením svojí úrovně na jarní tání sněhu podobně jako v únoru až březnu 2013. Oba grafy ukazují nárůst hladiny podzemní vody po zásaku nanoželeza a to jak v dubnu 2012, tak i dříve v červenci 2010 s velice rychlým návratem k přírodnímu stavu. Jediný vrt, který vykazuje menší nárůst HPV po obou aplikacích nanoželeza je V-4. Menší nárůst zde byl zaznamenán pravděpodobně proto, že je tento vrt situován nejdále od aplikačních vrtů, kde již aplikace nemá tak významný vliv na HPV.



Obrázek 11: Vývoj HPV vrtů V-5 až V-8

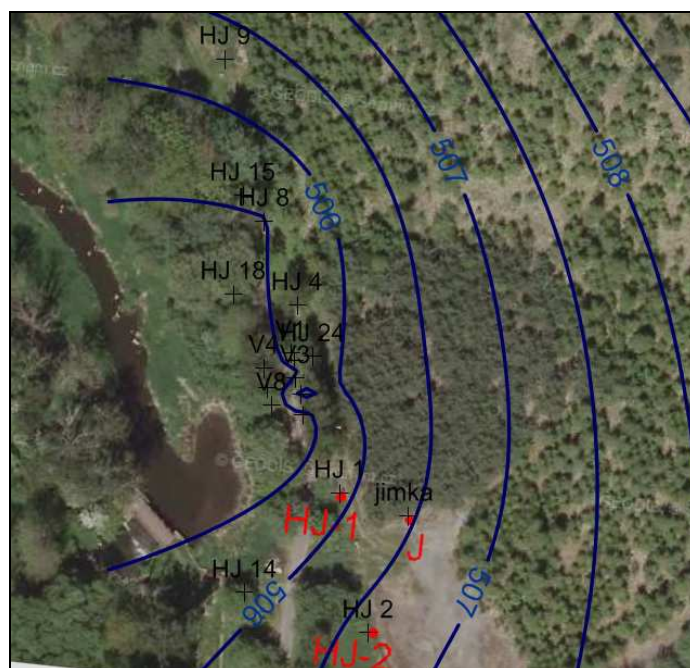
Nejnižší hladiny jsou fixovány na září 2012, tedy po zahájení sanačního čerpání na vrtu V-6. Vrt byl sanačně čerpán od konce srpna do října 2012. Tím došlo k významnému poklesu hladiny podzemní vody na celém zájmovém území, zejména pak na vrtech V-5, V-7 a V-8, které jsou vrtu V-6 nejbližší. Dokazuje to dobrou komunikaci mezi vrty na studované oblasti. Velmi dobrá komunikace je dokázána i statisticky v tabulce 9, která znázorňuje Pearsonovy korelační koeficienty hladin podzemní vody v jednotlivých vrtech.

Tabulka 9: Pearsonovy korelační koeficienty hladin podzemní vody ve vrtech

Pearson	HJ-24	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6	V-7	V-8
HJ-24	1	0,91	0,78	0,60	0,52	0,71	0,68	0,72	0,64
V-1	0,91	1	0,88	0,76	0,71	0,91	0,89	0,92	0,86
V-2	0,78	0,88	1	0,74	0,66	0,85	0,84	0,85	0,84
V-3	0,60	0,76	0,74	1	0,98	0,91	0,90	0,88	0,89
V-4	0,52	0,71	0,66	0,98	1	0,91	0,91	0,88	0,90
V-5	0,71	0,91	0,85	0,91	0,91	1	1,00	1,00	0,99
V-6	0,68	0,89	0,84	0,90	0,91	1,00	1	1,00	1,00
V-7	0,72	0,92	0,85	0,88	0,88	1,00	1,00	1	0,99
V-8	0,64	0,86	0,84	0,89	0,90	0,99	1,00	0,99	1

Pearsonovy koeficienty nelze použít pro hodnocení všech parametrů podzemní vody. Vzhledem k tomu, že hladiny podzemní vody ve vrtech nereagují na svoje okolí na bázi transportních procesů, ale na bázi hydrauliky podzemní vody, jejíž reakce je mnohonásobně rychlejší, dovolil jsem si k vyhodnocení hladin podzemní vody využít právě Pearsonova korelačního koeficientu.

Korelační koeficienty dokazují velice silnou komunikaci mezi vrty V-3 až V-8 a to každý vrt s každým – nejnižší koeficient této skupiny dosahuje hodnoty 0,88. Vrty V-5 až V-8 velice dobře komunikují i s vrty V-1 a V-2 (Pearson do 0,84). Nejnižší komunikace HPV je podle korelačních koeficientů mezi vrty HJ-24 a V-4. HJ-24 podle vývoje HPV obecně hůře komunikuje s okolím (s výjimkou nejbližšího vrtu V-1), je to dáno pravděpodobně jinou konstrukcí vrtu a nejspíš i jeho částečnou kolmatací – vrt byl vybudován v 90. letech minulého století.



Obrázek 12: Hydroizohypsy zájmového území po zásaku laktátu – 28.11.2011

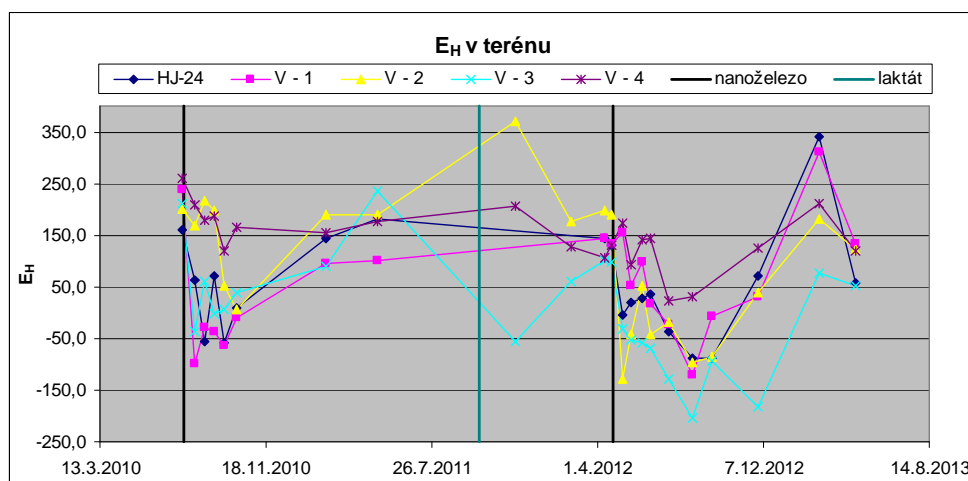
Hladiny podzemní vody celé lokality byly dále zpracovány a vykresleny v programu Surfer (obrázek 12) – podklad tvoří obrázek ze serveru mapy.cz (sever směrem vzhůru). HPV byly vyhodnoceny čtyřikrát během jednoho roku při různých vodních stavech – HPV byla měřena ve dnech 28.11.2011, 12.4.2012, 18.7.2012 a 20.9.2012 (zpracované hydroizohypsy z uvedených dat jsou k nahlédnutí v příloze 3). Na obrázku lze vidět náhon řeky Vlávy západním směrem a východním směrem tmavší odstín borového lesa (vegetace rostoucí na tělese skládky) oproti smrčinám – sanační systém je situován mezi náhonem a skládkou.

4.4.3 Výsledky aplikace kombinované metody

Zobrazované grafy parametrů podzemní vody jsou téměř vždy ve dvojici – jeden graf první skupiny vrtů – HJ-24 a V-1 až V-4 (tj. vrty vybudované roku 2010 nebo dříve) a graf druhé skupiny vrtů – V-5 až V-8, které byly vybudované v roce 2011. První graf je zobrazen vždy včetně prvního zásaku nanoželeza (r. 2010), který není v předkládané práci primárně vyhodnocován. Vyhodnocovány jsou aplikace laktátu sodného a nanoželeza zobrazené v obou grafech. Na následujících řádcích píšou o „aplikaci nanoželeza“, jedná se vždy o aplikaci nanoželeza z dubna 2012, pokud není výslovně uvedeno, že se jedná o aplikaci z roku 2010.

4.4.3.1 Výsledky monitoringu fyzikálně-chemických parametrů PV

Výsledky sledování fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody zájmového území přehledně shrnují následující grafy.



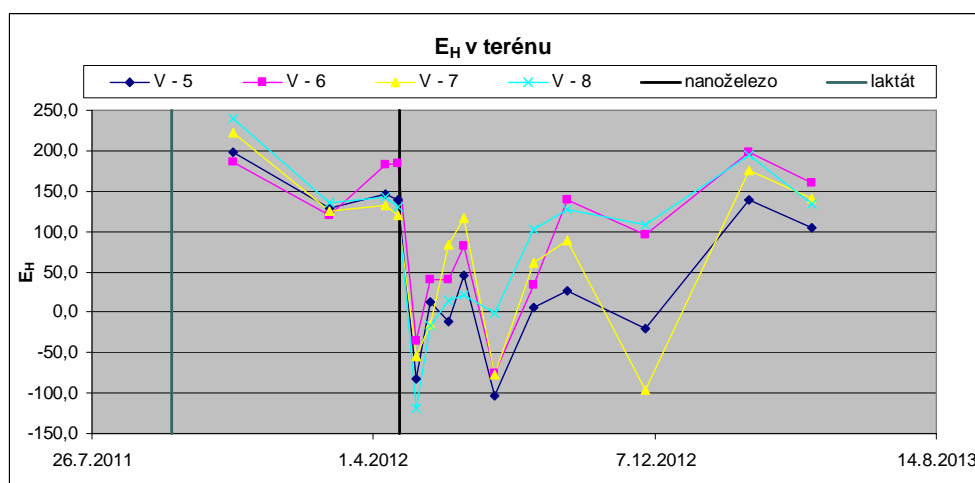
Obrázek 13: Vývoj ORP PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Obrázek 13 vykresluje průběh oxidačně-redukčního potenciálu podzemní vody na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4. Vliv aplikace první fáze kombinované metody – zásak laktátu sodného na vrtech V-2, V-3, V-5 a V-6 – lze pozorovat zejména na vrtu V-3, který zaznamenává po aplikaci LS okamžitý pokles ORP. Vrtů V-2 a V-4 klesají až se zpožděním 4 měsíců. Tento pokles je pouze relativní vůči prvnímu postaplikačnímu monitoringu PV. Vliv LS na podzemní vodu vrtů V-1 a HJ-24 je obtížné vyhodnotit, protože na těchto dvou vrtech byly provedeny pouze dvě měření ORP po zásaku LS a zároveň před zásakem nanoželeza. Průkazný vliv injektáže laktátu sodného na ORP podzemní vody zájmového území byl prokázán pouze na vrtu V-3.

Zásakem nanoželeza došlo k okamžitému poklesu oxidačně-redukčního potenciálu podzemní vody na vrtech HJ-24, V-2 a V-3. ORP PV na těchto vrtech poklesl o 150 až 300 mV. Do všech těchto vrtů bylo nanoželezo přímo injektováno. ORP podzemní vody vrtů V-1 a V-4 (monitorovací vrty) se snížil až s měsíčním zpožděním, razantnější pokles byl zaznamenán na

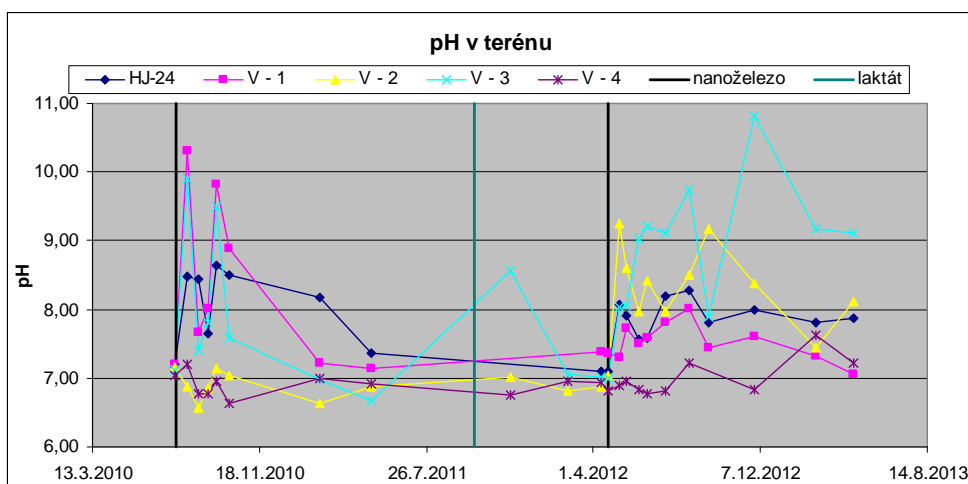
vrtnu V-1, který je oproti vrtnu V-4 blíže k aplikačním vrtům. Hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu dosahují minimálních hodnot v měsíci červenci. Od této doby až do konce února 2013 vykazují rostoucí trend. Poslední vzorkování v druhé polovině dubna roku 2013 (přesně rok po aplikaci) ukázalo pokles ORP všech vrtů k hodnotám mezi 50 a 150 mV. Nejnižších hodnot ORP dosahoval téměř po celou dobu monitoringu vrt V-3.

Zajímavé je porovnání efektu první a druhé aplikace nanoželeza – v prvním kole v roce 2010 došlo ke snížení ORP na hodnoty kolem +50 až -50 mV a vliv aplikace lze pozorovat po dobu přibližně šesti měsíců. Při druhé aplikaci nanoželeza do prostředí předupraveného laktátem sodným dosáhl oxidačně-redukční potenciál i pod -150 mV a vliv nanoželeza pozorujeme po celý jeden rok. Částečně se jedná o předúpravu prostředí LS a částečný vliv může mít i dvojnásobná dávka nanoželeza aplikovaná v roce 2012 oproti roku 2010, aplikace v roce 2012 však proběhla do dvojnásobného množství vrtů na cca 2,5 až 3krát větší ploše oproti 2010.



Obrázek 14: Vývoj ORP PV na vrtech V-5 až V-8

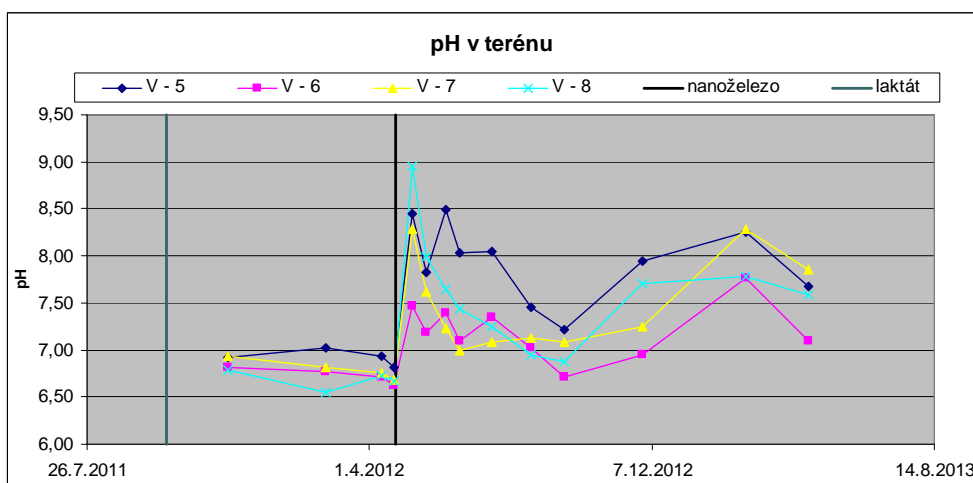
Vývoj oxidačně-redukčního potenciálu na vrtech V-5 až V-8 shrnuje obrázek 14. Z finančních důvodů a vzhledem k časovému harmonogramu nebylo možné vzorkovat a měřit druhou skupinu vrtů ještě před aplikací laktátu sodného. Na zásak nanoželeza reagují všechny vrty okamžitým razantním snížením ORP z hodnot kolem 150 mV na hodnoty pohybující se kolem -70 mV. Dokazuje to dobrou komunikaci horninového prostředí v jižní části aplikačního systému – z aplikačních vrtů V-3, V-5, V-6, V-8 byly prakticky okamžitě pozorovány redukční podmínky i v monitorovacím vrtnu V-7. Do konce roku 2012 hodnoty ORP kolísají od +100 do -100 mV. Toto kolísání je zřejmě ovlivněno spuštěním sanačního čerpání na vrtnu V-6 koncem srpna 2012, kdy dochází k přitažení PV z okolí, ve kterém nejsou tak silné redukční podmínky, a s tím i k nárůstu ORP ve vrtech V-5 až V-8. Vliv nanoželeza se zde opět udržuje plný jeden rok a to i přes zahájení sanačního čerpání na vrtnu V-6.



Obrázek 15: Vývoj pH PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

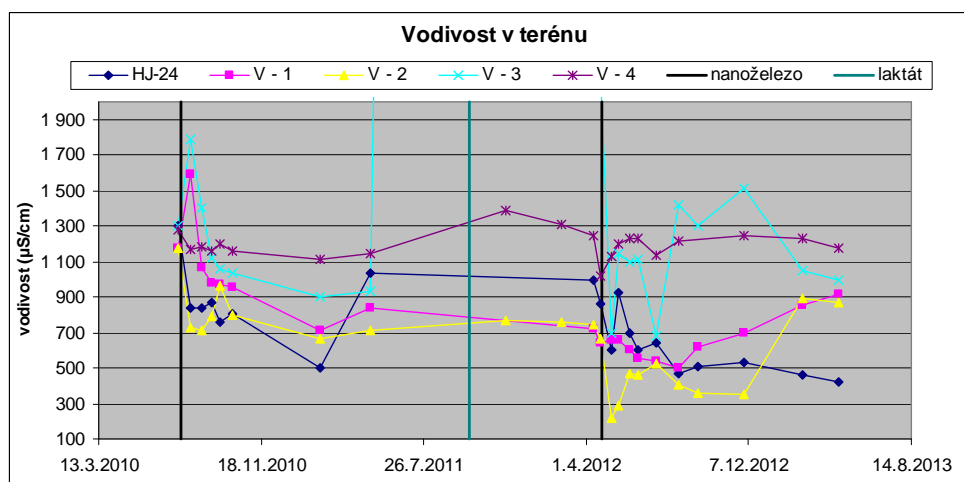
Ke změně hodnoty pH po aplikaci laktátu sodného došlo pouze v případě podzemní vody vrtu V-3. Hodnota pH zde vzrostla až na hodnotu 8,5 (obrázek 15). V případě dalších aplikačních ani monitorovacích vrtů nebyla změna pH vlivem aplikace laktátu sodného zaznamenána.

Po zásaku nanoželeza dochází k oxidaci kovového železa podle rovnice 3.9 a po spotřebování veškerého kyslíku a nastavení anoxických podmínek může docházet i k redukci vody na H_2 (rovnice 3.17). Oběma těmito jevy se do podzemní vody uvolňuje značné množství OH^- , vlivem čehož dochází i k nárůstu pH celého systému. Vlivem těchto dvou jevů došlo po zásaku nanoželeza k silnému nárůstu pH, respektive hydroxylových anionů, na aplikačních vrtech HJ-24, V-2 a V-3 (tedy stejných vrtech, na kterých poklesl ORP). K mírnějšímu nárůstu došlo na monitorovacím vrtu V-1 a to s měsíčním zpožděním po aplikaci nanoželeza. Nejvyšší hodnota pH v systému byla naměřena koncem listopadu 2012 na vrtu V-3 a to 10,82. Nízká hltnost vrtu V-3 při zásaku laktátu sodného, velmi dlouho přetrvávající redukční podmínky a velice vysoké pH dokazují snížené proudění PV a tím i sníženou komunikaci vrtu V-3 s okolním prostředím. pH vrtu V-4 významněji narůstá až se zpožděním cca 10-ti měsíců. Důvodem je jeho poloha stranou od aplikačního systému vzhledem ke směru proudění podzemní vody. Opět je velice důležité podotknout, že efekt nanoželeza – zvýšené pH přetrvává v prostředí 12 měsíců podobně jako snížený ORP.



Obrázek 16: Vývoj pH PV na vrtech V-5 až V-8

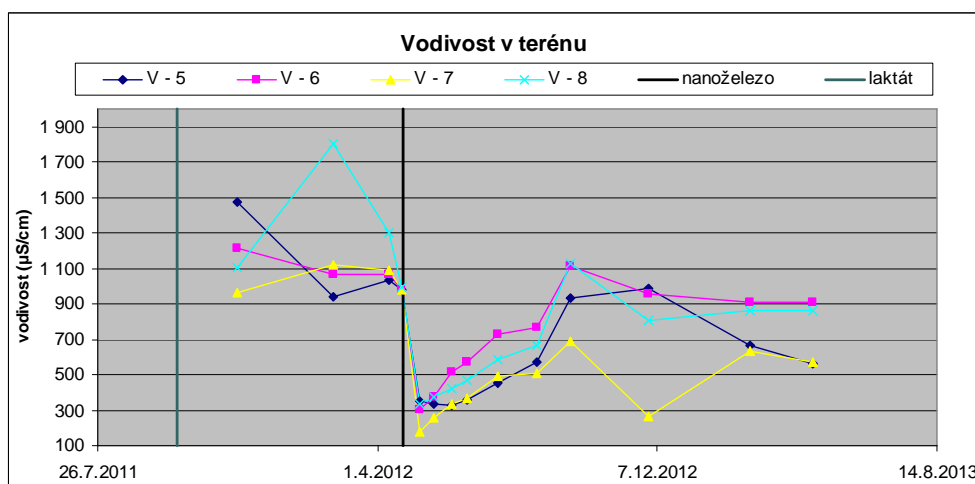
Celá druhá skupina vrtů (V-5 až V-8) je charakteristická výrazným nárůstem pH okamžitě po aplikaci nanoželeza (obrázek 16). K nejvyššímu nárůstu pH podzemní vody došlo na vrtu V-8 a nejnižšímu na vrtu V-6. Poměrně výrazný nárůst pH byl tedy zaznamenán na monitorovacím vrtu V-7 (z 6,7 na 8,3). Hodnoty pH v čase klesají a minima dosahují v období, kdy byl do sanačního čerpání začleněn vrt V-6 (konec srpna až říjen 2012), to znamená v období, kdy byla do zájmového území stahována PV z okolního prostředí, které nebyla tak silně ovlivněno aplikační činností na lokalitě.



Obrázek 17: Vývoj vodivosti PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Obrázek 17 zobrazuje průběh vodivosti podzemní vody na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4. Zásak laktátu sodného zvýšil konduktivitu vlivem vysoké koncentrace sodného kationu v roztoku (viz graf na obrázku 19). To v kombinaci s pravděpodobně silně utlumeným prouděním vrtu V-3 způsobuje velmi vysoké hodnoty vodivosti podzemní vody. Maxima dosahuje po zásaku LS – 28.11.2011 a to téměř 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Během dalších třech kol monitoringu konduktivita PV V-3 postupně klesá na jednotky mS/cm až se opět po zásaku nanoželeza dostává zpět do zobrazované části grafu. K podobnému nárůstu vodivosti PV došlo i na dalších vrtech, bohužel, časový harmonogram nedovoloval častější návštěvy lokality.

Při aplikaci bylo nanoželezo ředěno pitnou vodou o řádově nižší vodivosti než má podzemní voda na lokalitě. Z toho důvodu je patrný výrazný pokles vodivosti PV všech aplikačních vrtů ihned při prvním vzorkování po zásaku nanoželeza. S mírným zpožděním se naředění PV dostalo i k monitorovacímu vrtu V-1. Vrt V-4 nebyl naředěním PV zasakovaným roztokem ovlivněn.

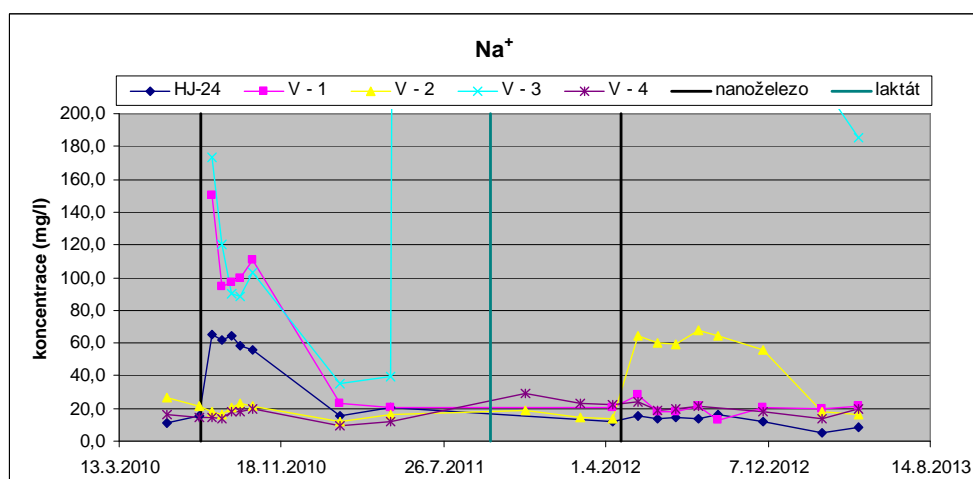


Obrázek 18: Vývoj vodivosti PV na vrtech V-5 až V-8

Vodivost podzemní vody druhé skupiny vrtů (obrázek 18) odpovídá totožnému trendu jako vodivost PV aplikačních vrtů skupiny první. Okamžitě po aplikaci nanoželeza byla podzemní voda zájmového území naředěna zasakováním roztokem. Hodnoty klesly z 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na cca 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pozvolný nárůst byl v září 2012 urychlen zapojením vrtu V-6 do sanačního čerpání a ex situ čištění PV, tím byla do zájmového území přitažena okolní PV o vyšší vodivosti.

4.4.3.2 Výsledky monitoringu anorganických parametrů

Na následujících grafech jsou vyneseny výsledky dlouhodobého monitoringu sodného a vápenatého kationu, sírového a chlorného anionu a chemické spotřeby kyslíku podzemní vody zájmového území stanovené pomocí dichromanové metody.

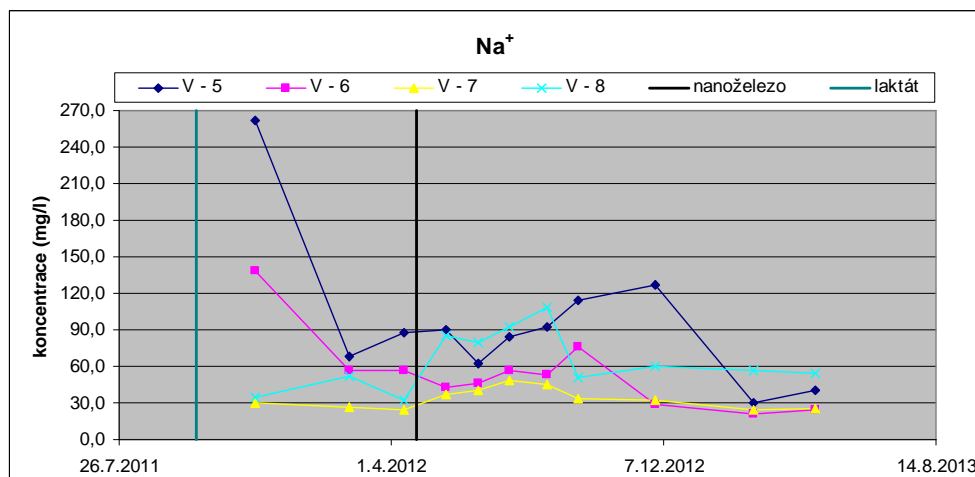


Obrázek 19: Vývoj koncentrace sodného kationu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Obrázek 19 přehledně shrnuje průběh koncentrací sodného kationu od roku 2010 až po rok 2013. První aplikace nanoželeza v roce 2010 proběhla na vrtech HJ-24, V-1 a V-3 jako monitorovací byly vrty zbývající V-2 a V-4 (Asenova 2011). Předaplikační monitoring byl proveden pouze na vrtech monitorovacích a na vrtu HJ-24. Z průběhu koncentrace Na^+ na vrtu HJ-24 je patrné, že důvod nárůstu koncentrace kationu je v samotné aplikaci – sodný kation byl pravděpodobně vymyt z nesaturované zóny horninového prostředí nebo měl původ ve špatně vyčištěném aplikačním potrubí. Jeho koncentrace v aplikačních vrtech postupně klesaly až na úroveň před aplikací nanoželeza.

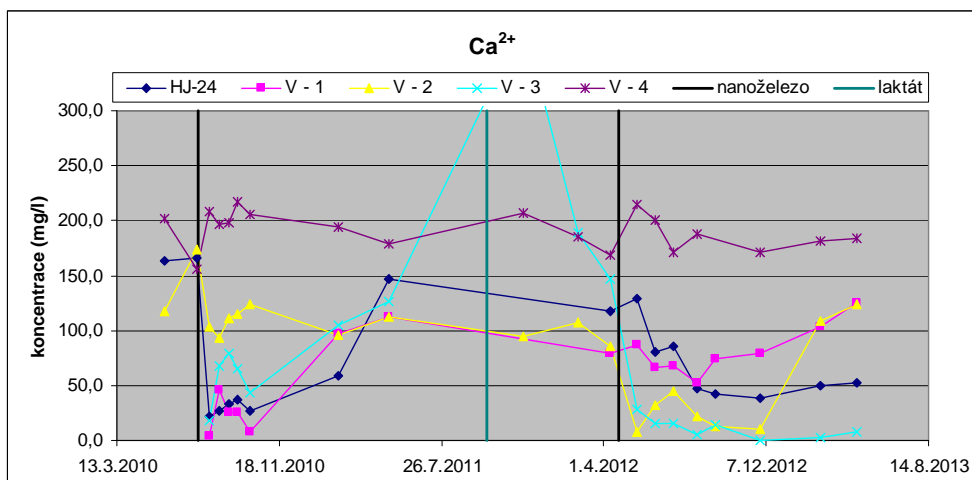
Aplikace laktátu sodného do vrtů V-2, V-3, V-5 a V-6 způsobila extrémní nárůst koncentrace Na^+ v podzemní vodě vrtu V-3. Maximální koncentrace dosahuje 37 000 mg/l 28.11.2011, postupně klesá na 1 500 mg/l a následně na hodnotu kolem 300 mg/l, která ještě klesla na 180 mg/l v dubnu 2013. Tento dokumentovatelný nárůst a zejména pomalé klesání koncentrace sodného kationu potvrzuje závěry z monitoringu fyzikálně-chemických parametrů, že voda ve vrtu V-3 více méně stagnuje a existuje zde pouze velice slabá komunikace s okolním prostředím. Za připomenutí stojí fakt, že do vrtu V-3 bylo injektováno nejméně laktátu sodného kvůli jeho nízké hltlosti. Na koncentraci Na^+ ostatních vrtů první skupiny se vliv injektáže LS neprojevil.

Zásak nanoželeza v dubnu 2012 koncentrace sodného kationu nijak výrazně neovlivnil. Jedinou výjimkou je vrt V-2, kde je zaznamenán ihned po aplikaci nárůst koncentrace Na^+ z 20 mg/l na 60 mg/l. Pokračuje cca půlroční kolísání kolem této hodnoty a poté se koncentrace Na^+ opět vrací k hodnotám pozadí – okolo 20 mg/l. Důvod tohoto jevu není jednoduše interpretovatelný, pravděpodobně se jedná o vymytí zbytků laktátu sodného z nenasurované zóny a tím nebohacení koncentrace Na^+ v PV vrtu V-2. Může se jednat také o přítok vody o vyšší koncentraci z jižní části aplikačního systému, kde jsou koncentrace Na^+ kolem 60 mg/l poměrně běžné.



Obrázek 20: Vývoj koncentrace sodného kationu v PV na vrtech V-5 až V-8

Z obrázku 20, popisujícím průběh koncentrace sodného kationu v PV druhé skupiny vrtů, lze vidět klesající koncentrace vrtů, na nichž byl aplikován laktát sodný. Koncentrace Na^+ vrtů V-5 a V-6 klesají z 260 na 65 mg/l v případě V-5, respektive z 140 na 60 mg/l v případě V-6. Sodný kation se v nich vyskytuje jako relikt aplikace LS. Dále lze vidět o poznání vyšší koncentrace Na^+ než u první skupiny vrtů. Dočasná komunikace vrtu V-2 s druhou skupinou vrtů by mohla být druhým možným vysvětlením jinak těžko objasnitelného nárůstu koncentrace Na^+ po zásaku nanoželeza v roce 2012 na vrtu V-2.

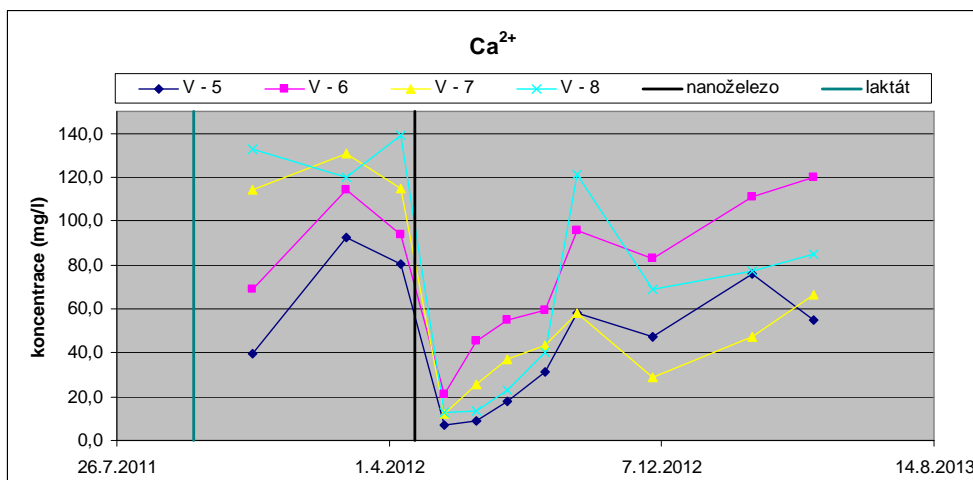


Obrázek 21: Vývoj koncentrace vápenatého kationu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Časový průběh koncentrace vápenatého kationu na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4 byl významně ovlivněn aplikací kombinované metody (obrázek 21). Koncentrace Ca^{2+} je silně ovlivněna zásakem laktátu sodného pouze v případě podzemní vody vrtu V-3. Dosahuje zde hodnoty 380 mg/l. Je to patrně důsledek příměsí zasakovaného laktátu sodného nebo chyba stanovení laboratorní analýzy (koncentrace Na^+ téhož vrtu téhož dne nabývají hodnoty 37 000 mg/l). Na ostatních vrtech není patrný vliv aplikace LS na koncentraci Ca^{2+} v PV.

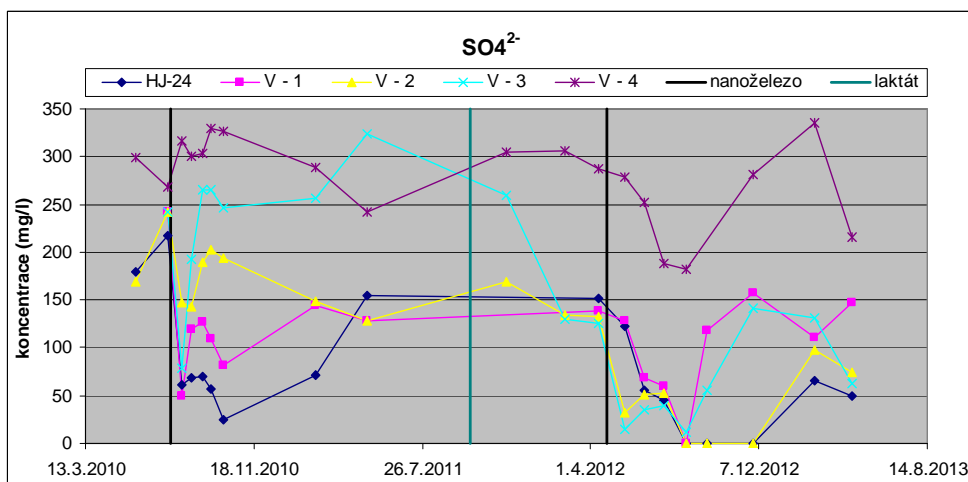
Silně jsou koncentrace Ca^{2+} ovlivněny i po obou aplikacích nanoželeza. Dochází po nich k úbytku Ca^{2+} v roztoku ze dvou důvodů. Jedním z důvodů je ředění podzemní vody zájmové oblasti aplikačním roztokem o relativně nižší koncentraci vápenatého kationu. Druhým důvodem je pak zvýšení pH, což vyvolává zásadité prostředí, tím je narušena stabilita Ca^{2+} v roztoku a ten tvoří minerály, především uhličitany vápenatý (viz rovnice 3.18).

Koncentrace Ca^{2+} vrtu V-3 rapidně klesají po aplikaci nanoželeza vlivem ředění společně s vlivem zvýšeného pH. Při dalším sledování průběhu koncentrace Ca^{2+} na tomto vrtu lze vidět ještě další snížení – zde je patrný vliv pouze zvýšeného pH. Koncentrace Ca^{2+} v PV na vrtech HJ-24 a V-1 klesá po aplikaci se zpožděním, na těchto vrtech se neuplatňuje efekt ředění, ale vidíme pouze vliv zvýšeného pH a vypadávání Ca^{2+} z roztoku do pevné fáze podle zmiňované rovnice. Aplikační vrt V-2 dosáhl minima prakticky okamžitě po zásaku (vliv ředění PV), následoval mírný nárůst (přítok vody z okolí vrtu bohatší na Ca^{2+}) a následný pokles opět na jednotky Ca^{2+} vlivem vysokého pH. Ca^{2+} v PV vrtu V-2 velice dobře koreluje s průběhem pH. Koncentrace vápenatého kationu PV vrtu V-4 oscilují po celou dobu sledování kolem 200 mg/l a není zde sledován efekt ani jednoho zásaku nanoželeza (podobný trend pozorujeme i u průběhu pH vrtu V-4 – permanentně se pohybuje se kolem 7 bez významnějších výchylek).



Obrázek 22: Vývoj koncentrace vápenatého kationu v PV na vrtech V-5 až V-8

Průběhy koncentrací vápenatého kationu v PV druhé skupiny vrtů je poměrně uniformní (obrázek 22). Dochází zde k podobnému jevu jako u skupiny první. Ihned po zásaku se rapidně sníží koncentrace vápenatého kationu vlivem ředění a zvýšeného pH a dosahují vůbec minimální naměřené hodnoty. Od tohoto momentu koncentrace Ca^{2+} rostou. Tento růst je urychlen a opět utlumen společně se spuštěním a vypnutím sanačního čerpání na vrtu V-6. Okamžitého poklesu na minimální hodnoty koncentrace Ca^{2+} po aplikaci nanoželeza bylo dosaženo díky rychlému a silnému poklesu pH (rychlejšímu a silnějšímu než v případě první skupiny vrtů).

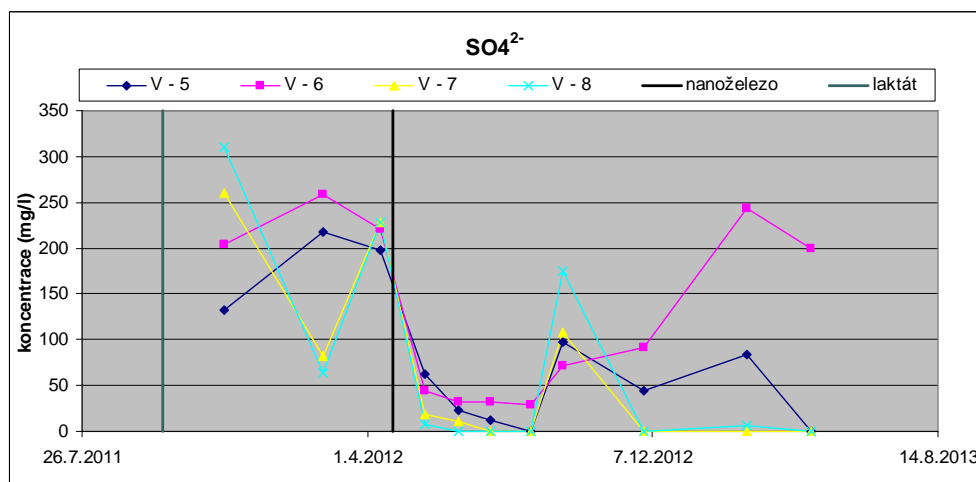


Obrázek 23: Vývoj koncentrací síranového anionu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Vývoj koncentrací síranového anionu v podzemní vodě na první skupině vrtů je zachycen na obrázku 23. Z teorie by mělo v redukčních podmínkách docházet k redukci SO_4^{2-} na H_2S podle rovnice 3.19.

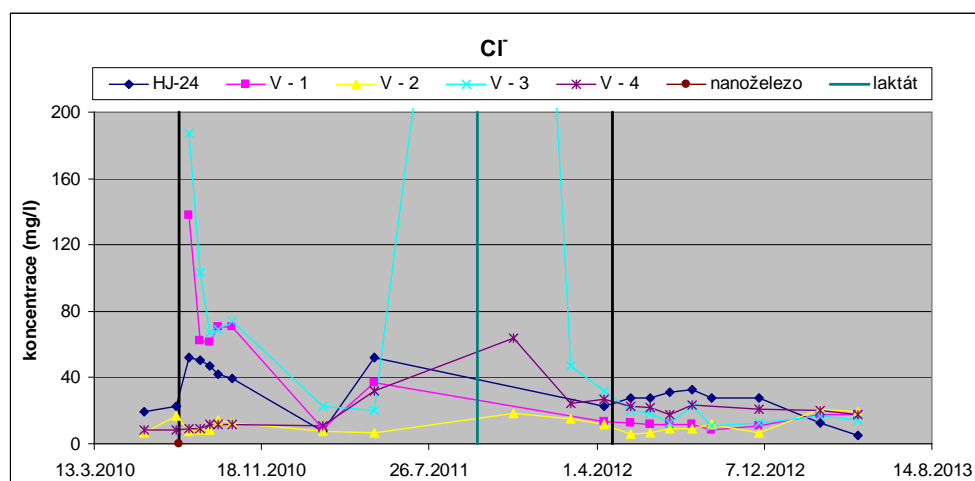
Aplikace laktátu sodného měla na průběh síranového anionu vliv pouze částečný. Významný pokles koncentrace z 322 mg/l na 120 mg/l byl zaznamenán v podzemní vodě vrtu V-3, kde již tou dobou překonávaly poměrně silně redukční podmínky (ORP -50 až +50 mV). Ostatní vrty první skupiny na aplikaci laktátu změnou koncentrace síranového anionu nereagovaly. Vzhledem k absenci významnějšího snížení oxidačně-redukčního potenciálu na těchto vrtech je to poměrně logické.

Druhá fáze kombinované metody měla na koncentraci SO_4^{2-} zásadní vliv. Čtyři měsíce od aplikace nanoželeza byly sírany v podzemní vodě všech aplikačních vrtů i v monitorovacím vrtu V-1 zredukovány. Jediným vrtem, který obsahoval síranový anion i po 4 měsících byl V-4, u kterého došlo k snížení z 300 mg/l na 180 mg/l SO_4^{2-} . Během dalších 1-3 měsíců byly koncentrace síranů zaznamenány u všech vrtů první skupiny téměř ve stejných hodnotách jako před aplikací nanoželeza.



Obrázek 24: Vývoj koncentrace síranového anionu v PV na vrtech V-5 až V-8

Druhá skupina vrtů zájmového území (obrázek 24) má podobný průběh koncentrace síranů jako ta první. Zásakem nanoželeza došlo k razantnímu poklesu koncentrace síranového anionu v podzemní vodě všech vrtů. Během 2 měsíců byly veškeré sírany v PV prakticky zredukovány. Výjimku tvoří vrt V-6, který tou dobou dosahoval 30 mg/l. Zapojení vrtu V-6 do sanačního čerpání však přivleklo síranový anion z okolního prostředí, což lze vidět i z předchozího grafu – skokový nárůst koncentrace na všech vrtech. Tento nárůst byl však redukčními účinky aplikačních činidel přesně rok po aplikaci opět eliminován na vrtech V-5, V-7 a V-8, kde byly v dubnu roku 2013 koncentrace síranů nulové. Jediný vrt, jehož voda obsahuje SO_4^{2-} je V-6 a to 200 mg/l.

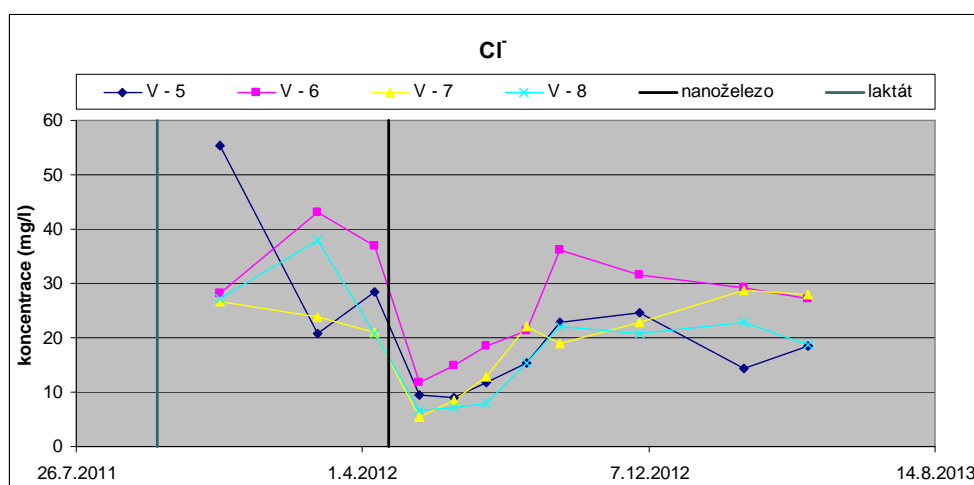


Obrázek 25: Vývoj koncentrace chlorného anionu v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Vliv aplikačního roztoku laktátu sodného lze velice dobře pozorovat pouze na průběhu koncentrací chlorného anionu v PV vrtu V-3 (obrázek 25), kde došlo zásakem LS ke skokovému nárůstu koncentrace Cl^- z 18 na 650 mg/l. Důvod zvýšení koncentrace

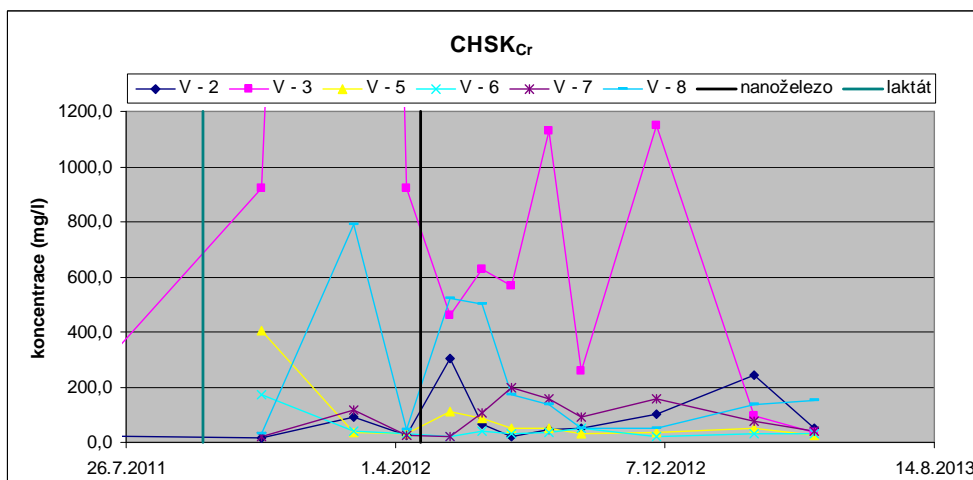
chloridového anionu může být například ve vymytí zbytku stopovače z nesaturované zóny při stopovací zkoušce z roku 2010. Mírně zvýšená hodnota koncentrace Cl^- byla zjištěna také na vrtu V-4 – nárůst z 32 na 64 mg/l. Vzhledem k tomu, že V-4 je monitorovací vrt, je pravděpodobné, že nárůst byl ovlivněn přítokem vody zasakované do aplikačních vrtů. Dokazuje to komunikaci vrtu V-4 s vrtem V-2, který je z aplikačních nejbližší společně s V-3, jímž voda proudí minimálně. Při následujícím měření koncentrace Cl^- jak V-3, tak V-4 klesly ke svým původním hodnotám před aplikací LS.

Okamžitě po aplikaci nanoželeza nedošlo k výrazné změně koncentrace chlorného anionu v podzemní vodě. Lehký vliv ředění je patrný pouze na vrtech V-2 a V-3. Co je však důležitější je postupný lehký nárůst koncentrace Cl^- začínající cca měsíc po aplikaci na vrtech HJ-24, V-2, V-3, V-4 a později i V-1. Částečně se jedná o přirozené oscilace koncentrace anionu ovlivněné prouděním PV. Částečně ale také může jít o uvolněný chlorný anion z rozkládajících se polychlorovaných bifenylů.



Obrázek 26: Vývoj koncentrace chlorného anionu v PV na vrtech V-5 až V-8

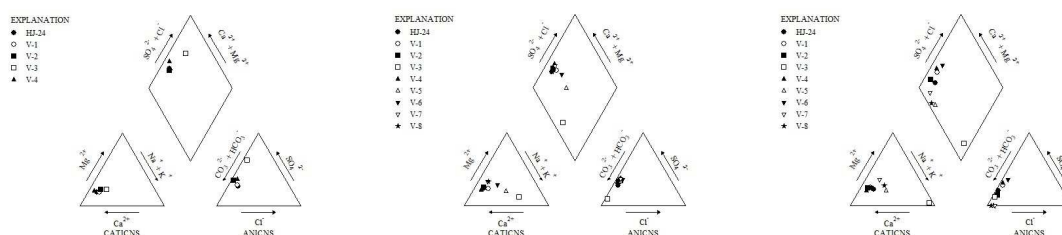
Podobný vývoj lze pozorovat i na obrázku 26, který zobrazuje průběh koncentrace Cl^- v PV na vrtech V-5 až V-8. Průběh je poměrně uniformní – aplikací nanoželeza byla podzemní voda silně naředěna vodou zasakovanou, která obsahuje nižší koncentrace Cl^- než PV. Následná rostoucí tendence všech vrtů z druhé skupiny vyjadřuje přirozený proces – návrat k původní hodnotě koncentrace na lokalitě. Pravděpodobně tomuto návratu napomáhá i redukce PCB a uvolňování chlorných anionů, které jsou v PCB obsaženy. Díky relativně vyšším koncentracím PCB v PV vrtů V-5 až V-8 oproti zbývajícím na zájmovém území, je logický i výraznější nárůst koncentrace Cl^- vlivem aplikace nanoželeza.



Obrázek 27: Vývoj $CHSK_{Cr}$ v PV vybraných vrtů

Obrázek 27 zobrazuje hodnoty chemické spotřeby kyslíku PV na vybraných vrtech zájmového území. CHSK je v sanační hydrogeologii běžně používána jako parametr podzemní vody popisující přítomnost nebo naopak nepřítomnost organických chemicky oxidovatelných látek – jako například laktátu sodného a produktů jeho fermentace. Vysoká CHSK tedy na zájmovém území implikuje vysoký obsah laktátu sodného.

Monitoring $CHSK_{Cr}$ po aplikaci LS dokazuje poměrně dobrou komunikaci mezi aplikačními vrty v areálu (vrty V-2, V-3, V-5 a V-6) s vrty umístěnými mezi silnicí a náhonem řeky Vlčavy – V-7 a V-8, kde byl zaznamenán nárůst $CHSK_{Cr}$ po 4 měsících od aplikace LS. V případě V-8 velmi významný – na 800 mg/l, následoval pokles vlivem naředění aplikačním roztokem nanoželeza a po něm následoval opětovný nárůst na 521 mg/l. Na vrtech V-5 a V-6 je po aplikaci LS viditelný pouze pokles $CHSK_{Cr}$ ze stovek na desítky mg/l vlivem promývání horninového prostředí po aplikaci. Hodnoty $CHSK_{Cr}$ PV vrtu V-3 značí přítomnost laktátu sodného dokonce 14 měsíců od jeho aplikace (1150 mg/l). Maximum bylo zaznamenáno před zásakem nanoželeza – 8680 mg/l. $CHSK_{Cr}$ je tedy dalším parametrem PV dokazující snížený průtok vody ve vrtu V-3. Hodnoty $CHSK_{Cr}$ kolem 100 mg/l až do konce monitoringu dokládají stálý výskyt laktátu sodného na zájmovém území.



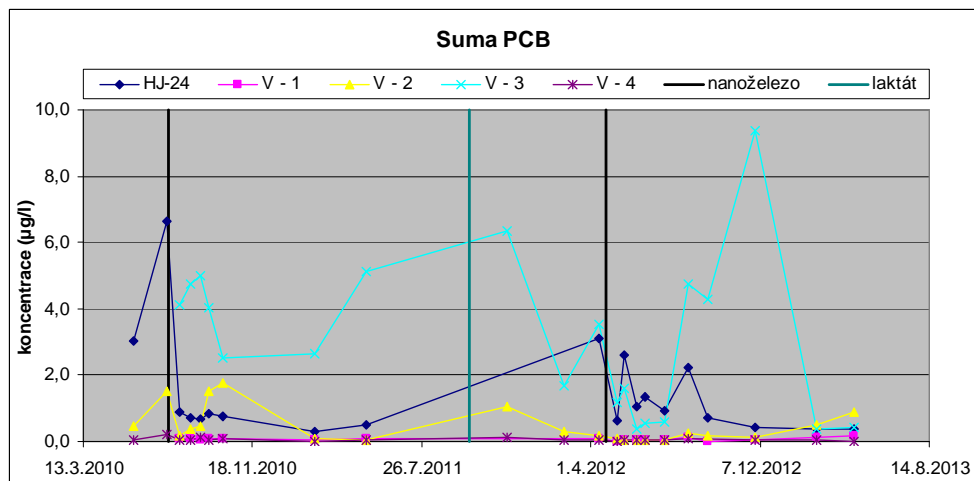
Obrázek 28: Piperovy diagramy z 5.5.2011, 23.4.2012 a 25.4.2013

Piperovy diagramy (Winston, 2000) zobrazené na trojobrázku 28 vycházejí postupně z dat před aplikací laktátu sodného, před aplikací nanoželeza a konečně výsledky posledního monitoringu PV 25.4.2013. První diagram znázorňuje poměrně homogenní podmínky a dobré míšení podzemní vody ve zvodni. Výjimku tvoří hůře proudící V-3 s relativně sníženou koncentrací hydrogenuhlíčanů a zvýšeným obsahem síranů a lehce i sodného kationu. Po aplikaci nanoželeza došlo k významnému zvýšení koncentrace sodného kationu v PV vrtu V-3, což se projevilo i na prostředním Piperově diagramu, podobně jako lehký nárůst draslíku na V-5. Poslední Piperův diagram z 25.4.2013 znázorňuje zejména významnou redukci síranů,

kteřá nastala po aplikaci nanoželeza. Typ vody je na zájmovém území Ca-Mg-Na(vlivem LS)-HCO₃-SO₄ a s aplikací nanoželeza se mění spíše na Ca-Mg-Na-HCO₃.

4.4.3.3 Výsledky monitoringu kontaminace PCB

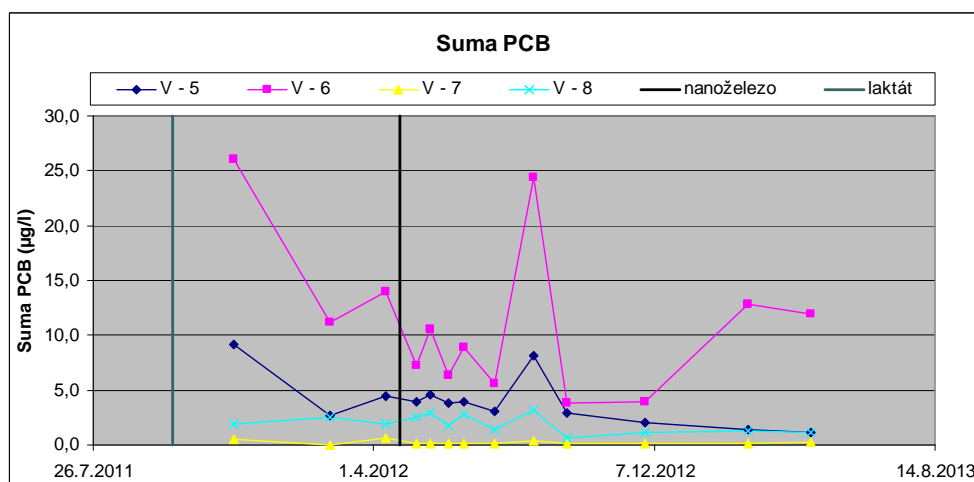
Vzhledem k tomu, že ze sumy PCB tvoří na zájmovém území více než 90% kongenery 28 a 52, byly graficky zpracovány pouze tyto dva a celková suma PCB. Kongenery 28 a 52 velice přesně kopírují průběh sumy PCB (pouze v jiném měřítku) a na jejich koncentrace v PV mají vliv stejné faktory jako na sumu PCB, z těchto důvodů průběhy koncentrace samotných kongenerů nebyly interpretovány a jsou pouze k nahlédnutí v příloze 4.



Obrázek 29: Vývoj koncentrace PCB v PV na vrtech HJ-24 a V-1 až V-4

Obrázek 29 ukazuje průběh sumy koncentrací kongenerů PCB v PV na první skupině vrtů. Zásak laktátu sodného neměl obecně na těchto vrtech významný vliv. Důvodem malého vlivu LS na kontaminaci bylo nejspíše nedostatečné snížení ORP PV zájmového území. Výjimku tvoří vrt V-3, kde byly laktátem vytvořeny poměrně silně redukční podmínky ($E_H = -50$ mV) a vlivem toho byly koncentrace PCB významně sníženy z 5,1 na 1,7 µg/l.

Aplikace nanoželeza již způsobila vyznaný pokles ORP PV a tím i nastavila vhodné podmínky pro redukci kontaminace PCB. Ihned po aplikaci se projevilo působení nanoželeza v horninovém prostředí poklesem koncentrace PCB na všech aplikačních i monitorovacích vrtech první skupiny. V absolutní hodnotě došlo k významnému snížení na aplikačních vrtech HJ-24 a V-3. Koncentrace PCB poklesla z 3,13 na 0,65 µg/l na vrtu HJ-24, na V-3 pak z 3,5 na 1,1 µg/l. K významnému relativnímu poklesu došlo ale i na méně kontaminovaných vrtech monitorovacích (V-1 a V-4) a aplikačním V-2 (grafy koncentrace PCB v logaritmickém měřítku jsou uvedeny v příloze 4). V srpnu až listopadu 2012 došlo k vyznanému nárůstu koncentrace PCB na vrtu V-3 (na 9,4 µg/l), tento nárůst je pravděpodobně způsoben zahájením sanačního čerpání na vrtu V-6. Tím byl vyvolán přítok silněji kontaminované PV do vrtu a došlo tak ke zvýšení koncentrace PCB. Redukční podmínky, které přetrvávaly od aplikace nanoželeza na vrtu V-3, ale kontaminaci zredukovaly na 0,4 µg/l (duben 2013), tedy až pod sanační limit. V srpnu 2012 došlo ke zvýšení koncentrace PCB všech vrtů, v absolutní hodnotě mělo toto zvýšení významný vliv pouze na HJ-24 (2,24 µg PCB/l). Zvýšení to bylo pouze krátkodobého charakteru a redukční podmínky panující v PV vrtu HJ-24 kontaminaci opět zredukovaly na konečnou koncentraci PCB 0,4 µg/l (duben 2013). Na konci postaplikačního monitoringu PV dosahoval nadlimitních koncentrací PCB z první skupiny pouze jediný vrt – V-2. Limit překročil o 300 ng/l (dosáhl tedy hodnoty 0,9 µg/l).



Obrázek 30: Vývoj koncentrace PCB v PV na vrtech V-5 až V-8

Průběh koncentrace PCB v PV druhé skupiny vrtů zobrazuje obrázek 30. Vliv aplikace laktátu sodného se posuzuje na vrtech druhé skupiny velice obtížně. Na vrtech V-5 a V-6, kde byl aplikován laktát sodný, je znatelný významný pokles koncentrace PCB v období mezi aplikacemi. Významný relativní pokles koncentrace PCB po aplikaci LS lze mezi oběma aplikacemi pozorovat i na monitorovacím vrtu V-7 (viz příloha 4).

Aplikací nanoželeza došlo na všech vrtech druhé skupiny k razantnímu poklesu oxidačně-redukčního potenciálu, čímž byla ovlivněna i koncentrace kontaminace. Po aplikaci nanoželeza sledujeme pokles koncentrace PCB v PV na všech vrtech s výjimkou aplikačního vrtu V-8, kde došlo k mírnému nárůstu. Podobně jako na vrtech první skupiny koncentrace PCB po aplikaci nanoželeza vykazuje s výchyly klesající trend až do konce srpna 2012, kdy je datován začátek sanačního čerpání na vrtu V-6 a vlivem toho i přitažení kontaminace z okolního prostředí. Koncentrace polychlorovaných bifenylů v PV všech čtyř vrtů narostly, v případě vrtu V-6 až na 24,4 µg/l. Ještě před ukončením sanačního čerpání na V-6 byly ale tyto koncentrace opět sníženy na hodnoty pod 4 µg/l. Z dlouhodobého hlediska došlo ke snížení koncentrace PCB na všech vrtech druhé skupiny. Bohužel tři ze čtyř převyšují sanační limit 0,6 µg/l i na konci monitoringu v dubnu 2013. V-6 dokonce několikanásobně (11,9 µg/l) – v únoru 2013 došlo k výraznému nárůstu PCB na tomto vrtu. Tento jev je pravděpodobně spjat se zvýšením oxidačně-redukčního potenciálu ze 100 na 200 mV, který již nestačí na redukci přitékající kontaminace. Zvýšení ORP na V-6 značí vyčerpání redukční kapacity nanoželeza vlivem přitékající vody z okolí. Vrty V-5 a V-8 dosahují koncentrace PCB k dubnu 2013 shodně 1,2 µg/l a monitorovací vrt V-7 0,27 µg/l.

Tabulka 10 přehledně shrnuje vývoj koncentrace kontaminace PCB na všech vrtech a vypočítává účinnost kombinované metody na kontaminant. Jako vstupní koncentrace PCB pro výpočet účinnosti metody byla vzata koncentrace stanovená při prvním monitoringu PV po zásahu LS z důvodu absence předaplikačního monitoringu na vrtech V-5 až V-9 a neaktuálnímu odběru (více než 6 měsíců před aplikací LS) na vrtech ostatních. Vrty HJ-24 a V-1 nebyly v listopadu 2011 vzorkovány, jako vstupní koncentrace pro výpočet účinnosti byla použita z dubna 2012.

Tabulka 10: Účinnost kombinované metody na vrtech HJ-24 a V-1 až V-8

Vrt	Aplikace čidnel	PCB před aplikací (11/2011)	PCB 4/2012		PCB 11/2012		PCB 4/2013	
		µg/l	µg/l	účinnost	µg/l	účinnost	µg/l	účinnost
HJ-24	nZVI	Chybí data	3,13	0,0%	0,42	86,6%	0,39	87,4%
V - 1		Chybí data	0,10	0,0%	0,02	78,8%	0,18	-68,3%
V - 2	LS + nZVI	1,03	0,16	84,8%	0,12	88,3%	0,90	12,7%
V - 3	LS + nZVI	6,33	3,51	44,5%	9,38	-48,2%	0,43	93,2%
V - 4		0,11	0,03	73,5%	0,03	77,9%	0,01	87,6%
V - 5	LS + nZVI	9,12	4,51	50,5%	2,03	77,7%	1,16	87,3%
V - 6	LS + nZVI	26,10	14,00	46,4%	3,97	84,8%	11,90	54,4%
V - 7		0,54	0,58	-8,6%	0,13	75,9%	0,27	48,9%
V - 8	nZVI	1,91	1,85	3,1%	1,13	40,8%	1,18	38,2%
Suma vrtů		48,37					16,43	66,0%
Suma vrtů bez V-6		22,27					4,53	79,7%

Červeně jsou vyznačené hodnoty koncentrace PCB řádově přesahující sanační limit. Zeleně pak podlimitní hodnoty a vysoké účinnosti kombinované metody. Kombinovanou metodou bylo dosaženo v období od listopadu 2011 do dubna 2013 průměrné redukce kontaminace o 66%. Významný podíl na této hodnotě má vrt V-6, kam byla sanačním čerpáním přitažena kontaminace z okolního prostředí. Pokud by se vstupní i konečná koncentrace z celkových sum obou koncentrací odečetla, aplikace kombinované metody na zájmovém území by dosahovala za zmíněné období dokonce 80%.

Vysokých hodnot účinnosti aplikace dosahují i vrty, do kterých nebylo aplikováno žádné sanační činidlo – V-4 a V-7. Dokazuje to opět komunikaci mezi vrty aplikačními a monitorovacími. Poklesy koncentrací PCB na monitorovacích vrtech dosahují sice vysokých relativních účinností, ale v absolutních hodnotách jsou tyto poklesy o poznání méně významné.

4.5 Shrnutí výsledků

Vlivem aplikace laktátu sodného (pouze na vrtu V-3) a vlivem aplikace nanoželeza (na celém zájmovém území) došlo k významnému snížení ORP podzemní vody. Dále došlo obecně k výraznému zvýšení hodnoty pH vlivem redukčních procesů a podzemní voda zájmového území byla značně naředěna zasakováním roztokem nanoželeza. Snížení ORP a zvýšené hodnoty pH přetrvávají na zájmovém území 12 měsíců, tedy dvakrát delší dobu než při aplikaci samotného nanoželeza v roce 2010. ORP dosahuje hodnot mezi -50 až -200 mV, tedy relativně nižších hodnot než aplikace v roce 2010 (+50 až -50 mV). Je sice pravda, že nyní bylo aplikováno dvakrát více nanoželeza, ale také do dvojnásobného počtu vrtů rozmístěných na 2,5-3krát větší ploše než v roce 2010. Aplikace LS před nanoželezem prodlužuje nanoželezu dobu jeho účinku na podzemní vodu.

Tyto jevy jsou velice dobře patrné na vývoji všech zmiňovaných fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody aplikačních vrtů HJ-24, V-2, V-3 a V-5 až V-8 (včetně monitorovacího V-7, na kterém se aplikace nanoželeza projevila prakticky okamžitě změnou jeho fyzikálně-chemických parametrů). Mírnější a pomalejší vliv injektáže nanoželeza byl zaznamenán na monitorovacím vrtu V-1, což je poměrně logické, vzhledem k jeho poloze bokem od směru proudění a nejbližšího aplikačního vrtu – V-2. Významné snížení oxidačně-redukčního potenciálu a zvýšení pH (resp. zvýšení hydroxylových anionů) na těchto vrtech je

jistě dáno silnými redukčními schopnostmi nanoželeza, pravděpodobně dochází k redukci vody na H_2 . Rychlý a silný efekt aplikačního činidla, který se projevil na monitorovacím vrtu V-7 dokládá velice dobrou komunikaci prostředí (zdůrazněnou navíc i dokonale těsnou korelací jednotlivých hladin podzemní vody vrtů V-5 až V-8).

Vrt V-3 zjevně nekomunikuje se svým okolím tak dobře jako vrty ostatní – kvůli nízké hltnosti vrtu při aplikaci, nejnižšímu ORP, velice dlouho přetrvávajícím redukčním podmínkám, kvůli nejvyššímu pH (10,82) a naposledy kvůli extrémně zvýšené konduktivitě po zásaku LS vlivem dlouhodobě zvýšených koncentrací sodného kationu. Vrt V-3 je také jediným vrtem, na kterém lze dokumentovat vyznaný vliv aplikace laktátu sodného a to na všech sledovaných fyzikálně-chemických parametrech. Podzemní voda ostatních vrtů obecně nevykazuje významnější vliv aplikace laktátu sodného – došlo tedy pravděpodobně k odplavení části aplikačního roztoku LS.

Aplikací laktátu sodného došlo k výraznému zvýšení koncentrace sodného kationu a částečně také chlorného anionu. Tyto jevy neměly trvalý vliv na PV zájmového území, jedinou výjimku tvoří vrt V-3, u kterého byla potvrzena snížená komunikace PV s okolím (znatelné z vývoje koncentrací Na^+ a CHSK). Zvýšené hodnoty CHSK na aplikačních vrtech (V-2, V-3, V-5 a V-6) po aplikaci laktátu sodného dokázaly poměrně dobrou komunikaci s vrty monitorovacími, zejména s vrtem V-8. Vlivem sníženého ORP po aplikaci nanoželeza došlo k významné redukci síranů ve všech vrtech. Sířany byly redukovány v podzemní vodě většiny vrtů až na nulovou hodnotu. Na snížení koncentrace vápenatého kationu v PV měly zásadní vliv ředící efekt aplikovaných činidel a zvýšené pH, které vedlo k tvorbě pevných forem Ca^{2+} a tím pádem k vypadávání z roztoku. Koncentrace chloridů v podzemní vodě byly sníženy vlivem ředění aplikačním roztokem nanoželeza, s odstupem přibližně jednoho měsíce však dochází k pozvolnému nárůstu koncentrace Cl^- – jedná se pravděpodobně o důkaz redukce PCB a uvolňování Cl^- do roztoku.

Vliv aplikace laktátu sodného na kontaminaci PCB podzemní vody nelze s jistotou určit vzhledem k absenci předaplikačního monitoringu. Na aplikačních vrtech V-5 a V-6 došlo mezi aplikací LS a nanoželeza k výraznému snížení koncentrace PCB. Obecně LS nezajistil dostatečně redukční prostředí pro redukci PCB s výjimkou vrtu V-3, kde ORP zásakem klesl na -50 mV v důsledku čehož došlo k výraznému snížení koncentrace PCB v podzemní vodě. Efekt aplikace nanoželeza je velice znatelný na vývoji oxidačně-redukčního potenciálu a tím pádem i na koncentracích PCB v podzemní vodě u všech vrtů. Došlo k nastavení silně redukčních podmínek a vlivem toho i k významnému snížení koncentrací PCB ve všech vrtech. Vliv na koncentrace kontaminace mělo sanační čerpání vrtu V-6 od konce srpna do října 2012, kdy byla přivlečena kontaminace z okolního horninového prostředí. V dubnu 2013 přesahovaly sanační limit (600 ng/l) čtyři vrty z devíti monitorovaných – V-2, V-5, V-6, V-8, přičemž výrazné překročení sanačního limitu je patrné pouze na V-6, který dosahuje ke konci postaplikačního monitoringu hodnoty 11,8 µg/l.

Celková účinnost aplikace kombinované metody na zájmovém území dosáhla 80% (vrt V-6 nebyl započítán kvůli běžícímu sanačnímu čerpání, které přitahuje podzemní vodu s vyšší koncentrací PCB a nereprezentuje tak přirozený stav podzemní vody zájmového území; účinnost KB na tomto vrtu je nižší). Aplikační vrty HJ-24, V-3 a V-5 dosahují společně s monitorovacím vrtem V-4 vlivem aplikace kombinované metody redukce kolem 90% PCB.

5 Aplikace kombinované metody na lokalitě Spolchemie

Areál Spolku pro chemickou a hutní výrobu Spolchemie se nachází v centru města Ústí nad Labem na rozloze přibližně 52 ha. Zájmová lokalita se nachází v jeho jihovýchodní části při hranici areálu a je pracovně označena jako mrak 5 (konkrétně se jedná o jeho jižní část). Většinu ploch jižní části mraku 5 tvoří komunikace, průmyslová zástavba, železniční vlečka, sanační stanice, místy se vyskytují plochy upravené zeleně. V jihovýchodní části mraku 5 se dříve nacházela kotelná s komínem.

Lokalita mraku 5 je aktivně sanována od r. 2005, kdy hlavním způsobem sanace bylo sanační čerpání. Pro pilotní pokus kombinované metody byla vybrána zájmová lokalita při jižní hranici mraku 5 v okolí vrtů PV-124 a RW5-52. Samotné zájmové území je překryto betonovou plochou.

Převládajícím kontaminantem popisované části mraku 5 jsou chlorované etheny (tvoří až 95% směsi CIU), zpočátku sanace zastoupené zejména TCE (téměř 50%), následovaným 1,2-DCE a PCE. Vysoký podíl DCE (jakožto produktu rozkladu více-chlorovaných ethylenů) naznačuje započatý proces degradace chlorovaných ethylenů a vhodné podmínky k reduktivní dechloraci.

Předkládaná práce vyhodnocuje výsledky aplikace laktátu sodného, která proběhla v druhé polovině roku 2012, v kombinaci se zásakem nanoželeza typu NANOFER 25S, který probíhal začátkem října 2013. Vliv kombinované metody byl vyhodnocen v časovém intervalu od zásaku laktátu až do ledna 2014.

5.1 Základní údaje o zájmovém území

5.1.1 Popis zájmového území

Prakticky celá zájmová oblast mraku 5C je zakryta betonovými monolity. Pouze část oblasti je vysypána štěrkem (tj. u železniční vlečky a při kontaktu oblasti se zdí, která tvoří hranici areálu a městské komunikace. Situace lokality v Ústí nad Labem je vyznačena v přílohách 5.1 a 5.2 a zájmová oblast je přehledně shrnuta v příloze 5.3.

V minulosti se přímo na zájmové oblasti nacházely budovy výroby, které byly v 70. a 80. letech vlivem modernizace závodu postupně bourány a nahrazovány budovami novými. Při těchto procesech vznikla v oblasti poměrně silná vrstva antropogenních navážek – stavebních sutí, betonů, písčitých hlín s úlomků cihel.

5.1.2 Geologické poměry

Geologický profil lokality byl vymezen do 15 m hloubky od povrchu terénu. Tedy profil, ve kterém byly probíhaly poloprovozní zkoušky. Geologický profil shrnuje nejdůležitější poznatky o přírodních poměrech zájmového území a popis je zaměřen zejména na kontaminovanou část horninového profilu (tj. cca v hloubce 7-8 m p.t.).

Nejspodnější zmapované vrstvy jsou tvořeny druhohorními křídovými prachovci až jílovci. Severním směrem od zájmového území se nacházejí i polohy tufitických jíků. Křídové prachovce až jílovce se nacházejí v podloží v celé jižní oblasti mraku 5 a byly zastiženy vrtem RW5-52. Od severu k jihu se mocnost tufitických jíků zmenšuje. Jíly tvoří nadloží křídových sedimentů. Nad polohami křídových pískovců a terciérních jíků se nachází kvartérní terasa řeky Bíliny tvořena fluvialními sedimenty.

Kvartérní terasa se podle petrologického profilu vrtu RW5-52 nachází přibližně od 12,3 m do cca 3 m pod terénem. Terasa tedy v zájmovém území dosahuje mocnosti přibližně 9 m. Báze terasy je tvořena zejména jílovitými šterky, šterkopísky a bazickými valouny, které mají velikost až přes průměr vrtu (15-20 cm). Místy se v hlubších partiích terasy vyskytují jílové proplástky. S ubývajícím hloubkou se zrnitost klastických sedimentů snižuje. Přibližně od 7,5 m do 3 m p.t. (ověřeno i petrologickým profilem vrtu PV-124) se vyskytují partie hnědorezavých jílovitých písků s menšími valouny bazických hornin nebo křemene. Směrem do nadloží přibývá křemenných valounů na úkor bazik. Spráše, které běžně překrývají kvartérní terasu v okolí ve vrtech RW5-52 ani PV-124 nebyly zjištěny.

Antropogenní navážky lze díky proběhnuvším demolicím historické zástavby najít až do hloubky kolem 3 m pod terénem. Tyto sedimenty jsou zastoupeny především písčítými hlínami s úlomky betonu a cihel. Na povrchu se nachází beton o mocnosti 40-55 cm, místy hrubozrnný navezený šterk.

5.1.3 Hydrogeologické poměry

Hladiny podzemní vody v široko- i úzkoprofilových vrtech zájmové oblasti se pohybují od 1,7 m do 3,6 m p.t. Hladina PV tedy osciluje v tělese navážek. Naražená hladina podzemní vody je na mraku 5 obecně od 2,8 do 6,2 m pod terénem, ustálená HPV je od 3,0 do 4,0 m pod terénem. Zájmová oblast tedy dosahuje vyšších hladin než jsou běžné na mraku 5. Jednak je to tím, že vrty jsou blíže k řece Bílině, tedy ke spodní erozní bázi odvodňované oblasti. Za druhé má vliv hloubka a typ vrtů – zejména mělký úzkoprofilové vrty mohou být fixovány na mělký kvartérní zvodeň, která místy dosahuje výrazně vyšší úrovně než hlubší kvartérní zvodeň.

Generelní horizontální směr proudění podzemní vody je JV k řece Bílině. Podzemní voda v zájmové lokalitě je pravděpodobně drénována částečně také skrytými výrony do Klíšského potoka. Velikost spádu hladiny podzemní vody odpovídá topografii a geologii lokality. Přirozené proudění podzemní vody je zřejmě ovlivněno i základy zbořených budov, kanalizacemi, starými šachtami apod. Dotace kolektoru vodou ze srážek je v zájmové oblasti významně omezena překrytím téměř celé plochy betonovou vrstvou, čímž je také zmírněno vymývání reziduální kontaminace z nesaturované zóny. Podzemní voda do zájmové oblasti přichází zřejmě zejména vsakem dešťové vody nad areálem závodu. Tato voda pak migruje přes celý závod až k zájmovému území.

Koeficient hydraulické vodivosti dosahuje v hloubkách 3,5-5,5 m pod terénem hodnot v řádu 10^{-4} m/s (Kvapil et al., 2011). Propustnost spodní části mělké kvartérní zvodně je tedy podle Jetela (1982) mírně až dosti silně propustná. Podle karotážních měření provedených na vrtech RW5-52 a PV-124 je ve svrchní části tohoto horizontu silný přítok vody a ve spodní části je naopak přibližně 80% této vody drénováno pryč z vrtu.

Směrem do podloží kvartéru se propustnost snižuje cca o 2 řády. Koeficient hydraulické vodivosti dosahuje hodnot řádu 10^{-6} m/s (Kvapil et al., 2011). Prostředí je zde tedy slabě propustné až dosti slabě propustné (Jetel, 1982). V této poloze je podle provedené karotáže drénováno cca 10% horizontálního proudění podzemní vody.

Chemismus podzemní vody je obecně silně ovlivněn technologickými postupy (používáním chemických látek při výrobě) výroby v halách a budovách v areálu Spolchemie. Dalším aspektem působícím na chemismus je systém sanace podzemních vod. Oxidačně-redukční in situ aplikace chemických činidel ovlivňují jak fyzikálně-chemické parametry tak chemické

složení podzemních vod. Základní chemický typ podzemní vody je na zájmovém území Na-Ca-Cl-SO₄.

5.1.4 Charakteristika znečištění

Hlavním kontaminantem zájmového území je trichlorethylen, druhotně pak tetrachlorethylen. Přesný původ kontaminace nelze určit. Výskyt TCE na zájmové oblasti je ale velice pravděpodobně nějakým způsobem spojen se strojními dílnami, kde se v minulosti TCE využíval jako odmašťovadlo strojních součástí. Strojní dílny se nacházejí cca 60 m SSZ směrem (tj. proti směru proudění podzemní vody) od zájmového území. Existují čtyři možné zdroje kontaminace zájmové oblasti:

1, Hlavní kontaminant TCE má původ v strojních dílnách, které se nacházejí severním směrem od zájmové oblasti. V dílnách se dříve trichlorethylen využíval jako odmašťovadlo. Mohlo zde tedy dojít k náhodnému úniku TCE do horninového prostředí.

2, TCE se do zájmové oblasti dostal únikem ze strojních dílen a jeho následným splachem do netěsnící kanalizace. Tato kanalizace vede přes zájmovou oblast v hloubce cca 4 m p.t.

3, Zdrojem kontaminace CIU jsou historické úkapy z železničních souprav projíždějících po vlečce, která je v těsném sousedství zájmové oblasti. Tyto soupravy nepřeváží pouze TCE, ale i další chlorované uhlovodíky. Ke kontaminaci prostředí mohlo dojít následkem historické lehčí havárie.

4. Cca 10-15 m západním směrem od vrtu KJ-3 se nacházel vysoký komín, kde mohlo docházet ke spalování použitého materiálu ze strojírenských dílen znečištěného TCE.

Současný sanační limit lokality stanovený Českou inspekcí životního prostředí v roce 1997 pro chlorované uhlovodíky je 1550 µg/l. Na dílní kontaminanty je rozdělen následovně: Tetrachlormethan – 100 µg/l, vinylchlorid – 200 µg/l, suma dichlorethylenů 500 µg/l, trichlorethylen 500 µg/l a perchlorethylen – 250 µg/l.

5.2 Shrnutí předchozí aplikace na lokalitě

Jedinou in situ aplikací na zájmovém území a v jeho okolí byl předchozí zásak laktátu sodného v roce 2011 v okolí vrtu KJ-3 (viz mapa v příloze 5.3). Tato aplikace byla rozdělena na dvě fáze.

1. fáze aplikace laktátu sodného

V lednu 2011 proběhl zásak laktátu sodného pro podporu biodegradace chlorovaných uhlovodíků v JZ části kontaminačního mraku 5. Zásak na mraku 5 byl proveden dne 17.1. 2011 do vrtu KJ-3. V rámci zásaku substrátu proběhl rovněž zásak stopovačů (LiCl, KBr). Poté následoval monitoring podzemní vody po dobu následujícího měsíce na obsah stopovačů a další tři měsíce monitoringu byly odebírány vzorky na úplný chemický rozbor, stanovení CIU a aerobní a anaerobní bakterie. V rámci statického odběru byly změřeny fyzikálně-chemické parametry podzemní vody (pH, Eh, T, O₂, vodivost). Pro realizaci stopovací zkoušky v oblasti aplikace laktátu sodného byly použity konzervativní stopovače LiCl (lithný ion) a KBr (bromidový ion). Jejich transportní i sorpční vlastnosti jsou pro studované prostředí štěrkopísků a umělých navážek vhodné a jejich analýza je přesná i v prostředí s vyšším pH a vysokými koncentracemi chloridů. Konzervativní stopovače tj. 0,61 kg LiCl a 4,87 kg KBr byly rozmíchány v nádobě obsahující 45,4 m³ vody, do které byl rozmíchán

laktát sodný. Roztok byl aplikován samospádem do vrtu KJ-3. Jeho šíření bylo sledováno v blízkých pozorovacích vrtech AW5-10, AW5-11, AW5-12 a AW5-13. Pozorovací vrty jsou umístěny ve směru proudění od místa injektáže (Kvapil et al., 2012).

Parametry zásaku na jednotlivých polích jsou uvedeny v tabulce 11 (Kvapil et al., 2012).

Tabulka 11: Parametry 1. fáze aplikace laktátu sodného do vrtu KJ-3

	Mrak 5
Aplikační vrt	KJ-3
Množství kyseliny mléčné 80% (l)	858
Množství vody (m ³)	45,4
Odpovídající množství laktátu sodného 65 % (l)	1100
Množství stopovače KBr (kg)	4,87
Množství stopovače LiCl (kg)	0,61

Výsledky analýz stanovení koncentrace Br⁻ v PV ověřily, že stopovač dorazil do pozorovacích vrtů AW5-10 a AW5-12 (oba vzdáleny od KJ-3 cca 3 metry) již během aplikace. V tomto případě se jednalo o hydraulicky indukované proudění podzemní vody. Nejvyšší koncentrace stopovače Br⁻ byla detekována ve vrtech AW5-10 a AW5-12 po přibližně 3 hodinách od počátku injektáže. Do vrtu KJ-3 byl aplikován roztok Br⁻ o koncentraci 2 460 mg/l. V období od zásaku laktátu do května 2011 proběhly celkem 3 kola vzorkování podzemní vody se zaměřením na sledování koncentrací CIU. V tabulce 12 jsou prezentovány průběžné výsledky monitoringu průběhu dehalogenace aplikační oblasti. Pozitivní projev se ukázal na dvou objektech – na aplikačním vrtu KJ-3 a na pozorovacím vrtu AW5-12, kde došlo k očekávaným změnám – transformace více chlorovaných uhlovodíků na méně chlorované (Kvapil et al., 2012).

Tabulka 12: Průběžné výsledky mikrobiálně podpořené dehalogenace

číslo vrtu	datum odběru	1,1-DCE μg/l	1,2-cis-DCE μg/l	1,2-t-DCE μg/l	TCE μg/l	PCE μg/l	suma CIU μg/l
KJ-3	8.12.2010	0,3	28	0,3	35,8	2,7	67,6
	5.1.2011	29,2	2570	17,6	4890	29,8	7599,2
	10.3.2011	0,9	245	1,4	47,8	3,8	308,9
	5.4.2011	1,8	404	2,2	79	9,5	511,6
	10.5.2011	<0,3	26,8	<0,3	73,8	36,6	146
AW5-13	8.12.2010	3,2	161	12,8	517	26,9	741,9
	5.1.2011	2,4	160	12,7	311	8,4	506,2
	10.3.2011	186	19300	183	90000	25,6	109935,4
	5.4.2011	4,7	1160	9,1	448	160	1811
	10.5.2011	24,2	4430	19,9	916	92	5575,5

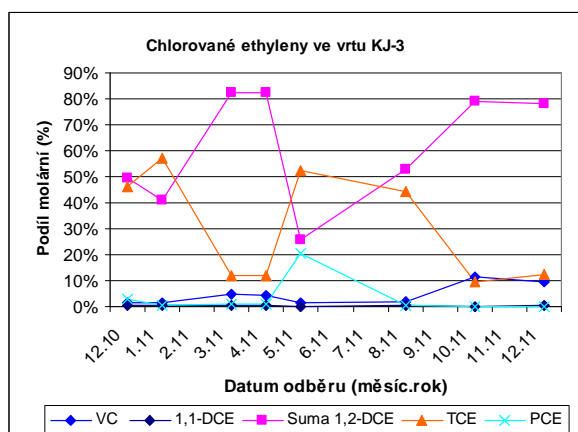
2. fáze aplikace laktátu sodného

Dne 14.9.2011 začala druhá fáze zásaku roztoku laktátu sodného pro podporu biodegradace chlorovaných uhlovodíků ve stejné části kontaminačního mraku 5. Průběh aplikace byl upraven. V míchací nádrži byl připraven 30% roztok laktátu o celkovém objemu 1,5 m³ a hodnotě pH=7,48. Roztok laktátu sodného byl aplikován do vrtů AW5-10 a AW5-11, celkem bylo zasáknuto 308 m³ roztoku laktátu sodného. Zásak byl ukončen 5. 10. 2011. Tabulka 13 uvádí parametry druhé fáze aplikace LS (Kvapil et al., 2012).

Tabulka 13: Parametry 2. fáze aplikace laktátu sodného v okolí vrtu KJ-3

	Mrak 5
Aplikační vrty	AW5-10 a AW5-11
Množství kyseliny mléčné 80% (l)	450
Množství vody (m ³)	308
Odpovídající množství laktátu sodného 30 %(l)	1500

Obrázek 31 přehledně shrnuje vliv aplikace laktátu sodného na poměrné složení kontaminace podzemní vody na zájmovém území. Aplikace (jak leden 2011, tak září 2011) jsou z grafu velice jednoduše čitelné – dochází po nich na určitou dobu k výraznému relativnímu snížení koncentrace TCE a naopak k nárůstu 1,2-cis-DCE. Vliv aplikace na zastoupení kontaminantů PCE a VC nelze vzhledem k jejich nízké míře zastoupení v podzemní vodě jednoduše určit.



Obrázek 31: Vývoj procentuelního zastoupení kontaminantů na vrtu KJ-3

Po aplikaci LS docházelo k redukci síranů, z podzemní vody se srážely sulfidy a začala hnilobně zapáchat. U většiny vrtů byl tento jev během monitoringu pozorován. Výjimku tvořil vrt AW5-10, kde byla voda stále lehce žlutě zabarvená po LS a i po něm zapáchala. Stále zde byly vysoké koncentrace CIU a převládal původní kontaminant TCE. Zabarvení vody a povlaky sulfidů byly znatelné i na vzorkovacím materiálu a dataloggeru umístěném ve vrtu KJ-3. ORP (měřený vůči Ag-Cl elektrodě) po aplikaci laktátu sodného klesl až na hodnoty kolem -500 mV – obrázek 32 (Kvapil et al., 2012).



Obrázek 32: Vývoj ORP na vrtu KJ-3 během a po aplikaci LS

5.3 Metodika prací na zájmovém území

V roce 2012 byla na zájmovém území provedena aplikace biodegradovatelného substrátu (laktátu sodného). Aplikaci předcházela monitoring znečištění podzemní vody. Před i po aplikaci LS byly koncentrace chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě sledovány. Vliv aplikace tohoto sanačního činidla na podzemní vodu a její kontaminaci byl vyhodnocen.

V březnu 2013 byla na širokoprofilových vrtech na zájmovém území provedena karotáž a podle zjištěného směru proudění podzemní vody pak byla vybudována v červenci a srpnu 2013 i aplikačně-monitorovací síť úzkoprofilových vrtů.

Aplikace nanoželeza NANOFEER 25S společně se stopovacími látkami byla provedena začátkem října. Aplikaci předcházela jak monitoring znečištění PV, tak monitoring půdního vzduchu sledovaných vrtů. Před i po aplikaci byly koncentrace CIU v PV sledovány společně s funkcí bakterií projevující se v půdním vzduchu vrtů. Vliv aplikace nanoželeza na půdní vzduch, podzemní vodu a její kontaminaci byl vyhodnocen.

5.3.1 Karotážní měření na širokoprofilových vrtech

Karotážní měření na vrtech RW5-52 a PV-124 proběhlo během března 2013 karotážní divizí společnosti AQUATEST a.s. U obou vrtů byl podle karotážních křivek a podle dříve provedených karotážních měření na sousedních vrtech reinterpretován litologický profil, dále byl objasněn režim proudění podzemní vody a byly zjištěny všechny propustné polohy a hydraulická vodivost vrtů, což bylo také cílem karotážního měření. Podle karotážního měření pak byla vybudována síť aplikačně-monitorovacích úzkoprofilových vrtů a naplánována aplikace nanoželeza.

5.3.2 Vrtné práce – vytvoření monitorovací sítě úzkoprofilových vrtů

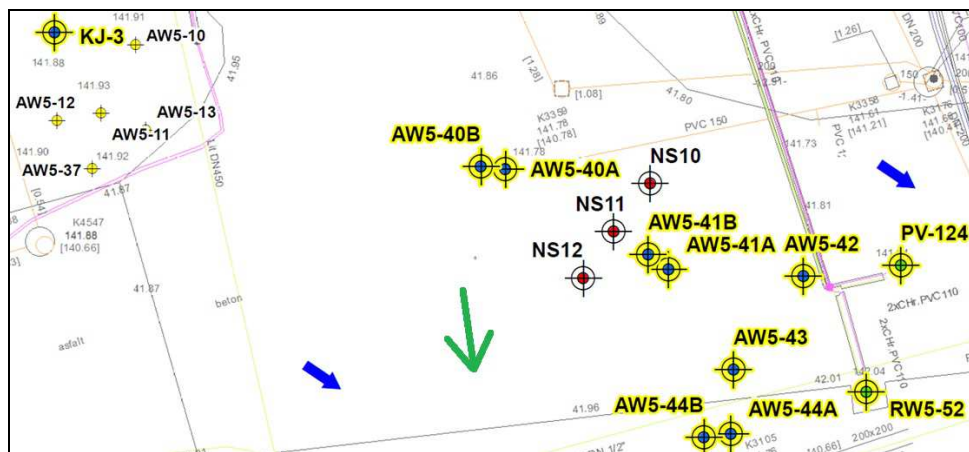
Vrtnými pracemi bylo na lokalitě vytvořeno celkem 8 nových pozorovacích vrtů. Monitorovací síť úzkoprofilových vrtů byla na zájmovém území vytvořena ve dvou fázích. První fáze vrtání proběhla cca v půlce července 2013, kdy byly vytvořeny vrty AW5-40A, AW5-41A, AW5-42 a AW5-44A. Druhá fáze vrtných prací proběhla začátkem srpna téhož roku, kdy byl dovrtnán zbytek vrtů. Vrty odvrtné v první fázi jsou obecně mělčí než vrty vytvořené v druhé fázi vrtání. Konkrétní hloubky vrtů a další parametry vrtání jsou uvedeny v tabulce 14. Vrty s označením A a B jsou od sebe vždy vzdáleny přibližně 1 m, jsou tedy zdvojovány pro zachycení kontaminace a parametrů podzemní vody v různých hloubkách.

Tabulka 14: Seznam hloubek vrtů

Název vrtu	Odvrtaná hloubka (m)	Odvrtaný průměr	Výstroj	Perforace (m p.t.)	Zatěsnění (m p.t.)	Obsyp perforace
AW5-40A	5,2	63 mm	PP 32 mm	3 - 5,2	0 - 2	kačírek 2/4
AW5-40B	8,3	63 mm	PP 32 mm	3 - 8,3	0 - 2	kačírek 2/4
AW5-41A	6,1	63 mm	PP 32 mm	3 - 6,1	0 - 2	kačírek 2/4
AW5-41B	9,1	63 mm	PP 32 mm	3 - 9,1	0 - 2	kačírek 2/4
AW5-42	5,5	63 mm	PP 32 mm	3 - 5,5	0 - 2	kačírek 2/4
AW5-43	6,9	63 mm	PP 32 mm	3 - 6,9	0 - 2	kačírek 2/4
AW5-44A	6,1	63 mm	PP 32 mm	3 - 6,1	0 - 2	kačírek 2/4
AW5-44B	9,6	63 mm	PP 32 mm	3 - 9,6	0 - 2	kačírek 2/4

Směr proudění podzemní vody je podle karotážního měření na vrtech RW5-52 a PV-124 směrem JV-JVV pod azimutem 124°. Na základě směru proudění PV byla určena poloha jednotlivých vrtů a vybudován monitorovací systém. Nově vybudovaný systém je uveden na

obrázku 33 (přejat a upraven z Kvapil et al., 2014) se žlutě zvýrazněnými vrty zanesenými do monitoringu. Objekty nesoucí označení NS byly dočasné aplikační vrty pro direct push aplikaci nanoželeza a stopovacích látek. Vrt NS byly odvrtny až těsně před aplikací a po aplikaci zlikvidovány. Modrá šipka ukazuje směr proudění podzemní vody podle karotáže vrtu RW5-52, která byla provedena před vybudováním monitorovacího systému. Zelená šipka vyznačuje směr proudění, který byl později ověřen stopovací zkouškou.



Obrázek 33: Nově vybudovaná monitorovací síť úzkoprofilových vrtů

K vytvoření monitorovacího systému byla využita vrtná souprava HVS-144, která hloubí vrty zarážením ocelového soutyčí se ztraceným hrotem. Vrtly byly odvrtny průměrem 63 mm, všechny vrty byly vystrojeny PP pažnicí o průměru 32 mm a obsypány kačirkem. Perforace všech vrtů začíná v hloubce 3 m pod terénem a dosahuje až na dno každého vrtu. Vrchní tři metry každého vrtu byly zatěsněny řídkou cementovou kaší proti vniku dešťové vody do vrtu. Litologicky všechny vrty pronikly prvními třemi metry navážky a dosáhly svrchní zvodně, která se nachází v kvartérní terase řeky Bíliny.

5.3.3 Metodika stopovací zkoušky

Společně s aplikací nanoželeza byl proveden i zásak stopovacích látek. Bylo zasáknuto celkem 3000 g bromidu draselného a 1500 g chloridu litného. Do vyhodnocení stopovací zkoušky byly však zahrnuty pouze bromidy (Br^-). Litný kation sice byl zaznamenán například na vrtech AW5-41B a AW5-44B, ale jeho koncentrace jen lehce přesahovaly detekční limit analýzy, proto bylo od vyhodnocování stopovací zkoušky pomocí Li^+ upuštěno. Hodnoty koncentrace obou stopovacích látek (Br^- i Li^+) pozadí jsou na lokalitě běžně pod detekční limit laboratorních analýz. Pro určení směru proudění podzemní vody byl vrt AW5-40B použit jako referenční a zbylých 6 vrtů (AW5-41B, AW5-42, AW5-43, AW5-44B, PV-124 a RW5-52) bylo použito jako indikační. Zásak probíhal pod tlakem 3 atmosfér do dočasného injektážního vrtu NS-11 (viz obrázek 33 nebo příloha 5.3).

Vzorkování proběhlo celkem ve 12-ti kolech na zmíněných indikačních a jednom referenčním vrtu. Četnost odběru vzorků se snižovala s časem uplynulým od zásaku. Odběry byly provedeny společně s počátkem aplikace a dále po 3, 5, 9, 18, 28 hodinách, 2 dnech, 3 dnech, 5, 7, 12, 20 a 26 dnech od zásaku. Vzorky z úzkoprofilových vrtů byly odebírány peristaltickým čerpadlem Solinst 410 vždy z hloubky 0,5 m nad dnem vrtu. Z širokoprofilových vrtů byly vzorky odebírány odstředivým čerpadlem Gigant z hloubky cca 1 m nad dnem vrtu. Odebrané vzorky podzemní vody byly analyzovány na obsah Li^+ , Br^- a celkový obsah Fe v laboratořích společnosti AQUATEST a.s.

Vyhodnocení stopovací zkoušky bylo provedeno v programu Qtracer 2 (Field, 2002). Cílem stopovací zkoušky bylo zjistit směr proudění PV a komunikaci aplikačních dočasných vrtů s vrty monitorovacími – tedy směr, kterým lze očekávat největší efekt nanoželeza na podzemní vodu. Účelem stopovací zkoušky bylo také určit dobu doběhu konzervativních stopovačů do monitorovacích vrtů.

5.3.4 Aplikace sanačních činidel

Při aplikaci kombinované metody bylo využito jak nově vybudovaných úzkoprofilových vrtů (tj. vrty řady AW5-xxx) tak zároveň i vrtů stávajících širokoprofilových, tj. RW5-52, PV-124, KJ-3. Byly sledovány hladiny podzemní vody, provedena stopovací zkouška a dvoufázový zásak aplikačního činidla – první fáze laktát sodný – ekologicky rozložitelný substrát jako podpora pro mikrobiálně reduktivní dehalogenaci a v druhé fázi bylo aplikováno nanoželezo typu NANOFER 25S.

5.3.4.1 Aplikace laktátu sodného

V druhé polovině roku 2012 byl proveden zásak laktátu sodného po celé ploše jižní části mraku 5. Laktát sodný byl zasakován do všech vrtů zájmového území toho času existujících. Zásak na zájmovém území probíhal do vrtů RW5-50, RW5-51, RW5-52, PV-124 a KJ-3, dále pak na úzkoprofilových vrtech v nejbližším okolí (do 2 m) vrtu KJ-3.

Celkem bylo do horninového prostředí na mraku 5 injektováno 13,6 t laktátu sodného. Laktát byl zasakován v roztoku o koncentraci 1%, celkem bylo tedy zasáknuto téměř 1500 m³ sanačního činidla v několika fázích aplikace v průběhu 6 měsíců.

Aplikace mléčnanu měla za úkol předpřipravit horninové prostředí pro aplikaci roztoku nanoželeza. Zásakem laktátu mělo být dosaženo zejména významného snížení oxidačně-redukčního potenciálu podzemní vody a rozpuštěného kyslíku ve vodě. V návaznosti na snížený ORP mělo být dosaženo i snížení koncentrací oxidovaných forem iontů síry, dusíku, fosforu a železa. Případně mělo dojít aplikací LS k redukci více-chlorovaných ethylenů na méně-chlorované produkty rozkladu.

5.3.4.2 Aplikace nanoželeza

Na zájmovém území proběhla začátkem října 2013 direct push aplikace nanoželeza NANOFER 25S do třech nevystrojených dočasných vrtů NS-10, 11 a 12. Nanoželezo bylo aplikováno v hloubkovém intervalu 8-9 m pod terénem. V tabulce 15 jsou uvedeny údaje o aplikaci nanoželeza. Celkem bylo do horninového prostředí injektováno 27,5 m³ roztoku o hmotnostní koncentraci nanoželeza 1,1 g/l.

Tabulka 15: Množství aplikovaného nanoželeza na zájmové lokalitě

vrt	NS-11	NS-10	NS-12
	1.DÁVKA	2.DÁVKA	3.DÁVKA
Množství suspenze 20% (kg)	50	50	50
datum aplikace	2.10.2013	3.10.2013	4. a 7.10.2013
aplikováno (m ³)	6,666	11,533	9,347
zásak (g/l)	1,50	0,86	1,07

Spolu s první dávkou aplikace nanoželeza byla aplikována i stopovací látka pro sledování směru šíření aplikovaného roztoku v horninovém prostředí. Zásak nanoželeza měl v předupraveném horninovém prostředí ještě více snížit oxidačně-redukční potenciál podzemní vody zájmového území, zredukovat zbytkové oxidované formy iontů a zejména působit přímou redukcí na kontaminaci CIU.

5.3.5 Monitoring podzemní vody

Monitoring stavu a vývoje znečištění a chemismu podzemní vody byl realizován celkem na 11 HGO z toho bylo 8 vrtů úzkoprofilových a 3 vrty širokoprofilové. Sledované parametry byly hladina podzemní vody, fyzikálně-chemické parametry, vybrané CIU a UCHR.

Sledování hladin podzemní vody na zájmovém území probíhalo vždy těsně před vzorkováním PV. Všechna měření HPV byla realizována pomocí elektronického hladinoměru značky Geospol Uhřínov – typ G 30.

Podzemní voda byla odebírána vždy dynamicky – po začerpání a ustálení fyzikálně-chemických parametrů. Reprezentovala tak podmínky panující v horninovém prostředí, nejen ve vrtu. Podzemní voda byla čerpána z úzkoprofilových vrtů peristaltických čerpadlem Solinst model 410. Pro odběr vody z širokoprofilových vrtů bylo použito odstředivé ponorné čerpadlo Gigant. Voda byla vedena do plastové kádinky, kde byly umístěny sondy přístroje WTW Multi 3430 měřící fyzikálně-chemické parametry PV. Voda z kádinky odtékala přepadem. Vývoj fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody širokoprofilového vrtu RW5-52 byl navíc sledován zařízeními pro nepřetržitý sběr dat (datalogger) značky Gryf.

Pro určení účinnosti injektáže laktátu sodného na zájmovém území byla použita dvě kola monitoringu PV na vrtu RW5-52 – jedno před (25.4.2012) a jedno po aplikaci LS (11.10.2012). Jednalo se o monitoring koncentrací VC, DCE, TCE, PCE, DCM, TCM, PCM. Při odběru vzorků byly změřeny fyzikálně-chemické parametry PV. Další analýzy v tomto období nejsou ze zájmového území k dispozici.

Před aplikací nanoželeza proběhla dvě kola monitoringu PV v září 2013. Po aplikaci nanoželeza proběhlo pět kol monitoringu PV. V rámci monitoringu proběhlo také vždy měření fyzikálně-chemických parametrů při odběru PV. Sledovány byly koncentrace kontaminantů VC, DCE, TCE, PCE, DCM, TCM, PCM. Dále byla realizována laboratorní stanovení pH, vodivosti, tvrdosti, acidity, alkality, celkové mineralizace, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , celkového Fe, NH_4^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , celkových uhličitánů, SiO_2 , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , CHSK_{Cr} , methanu, ethanu a ethenu v PV. Všechny laboratorní analýzy byly provedeny v akreditované laboratoři společnosti AQUATEST a.s. Data byla graficky zpracována v programech GW Chart (Winston, 2000) a MS Office Excel.

5.3.6 Monitoring půdního vzduchu

Společně se vzorkováním podzemní vody a měřením jejích fyzikálně-chemických parametrů byl po každém odběru proměřen i půdní vzduch ve vrtu přístrojem Ecoprobe 5. Toto měření mělo za účel ověřit fungování bakteriálních společenstev v PV pomocí analýz obsahu O_2 a CO_2 v půdním vzduchu – nízké koncentrace kyslíku zároveň s vysokými koncentracemi CO_2 dokazují existenci bakteriálních společenstev v půdě a podzemní vodě vrtu. Ecoprobe 5 je terénní přístroj koncipovaný jako vzduchové čerpadlo, které měří v zabudované infračervené komoře koncentraci ropných uhlovodíků, methanu, kyslíku a oxidu uhličitého ve vzdušnině. Zabudovaným fotoionizačním detektorem (PID) měří pak nižší koncentrace ropných uhlovodíků a vybrané chlorované uhlovodíky ve vzdušnině. Měření vždy probíhalo 20 cm

pod terénem v případě úzkoprofilových vrtů a 1 m p.t. v případě širokoprofilových vrtů. Zaznamenána byla vždy nejvyšší naměřená hodnota. Práci s přístrojem Ecoprobe 5 zaznamenává obrázek 34.



Obrázek 34: Monitoring půdního vzduchu ve vrtu AW5-44B

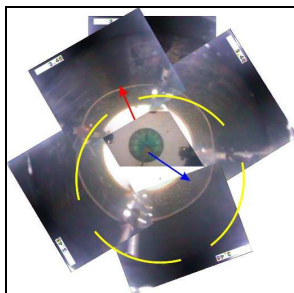
5.4 Vyhodnocení prací na lokalitě v období 2012-2014

5.4.1 Výsledky průzkumných karotážních prací

Převládajícím směrem přirozeného proudění podzemní vody ve vrtech je proudění vertikální – voda proudí vrty dolů. Vrty mají nulový hydraulický odpor, drénují podzemní vodu od přítoku u ustálené hladiny. Většina vody, která do vrtů u hladiny přitéká, však pokračuje vrty směrem dolů a nikoliv horizontálně napříč vrty. Tato voda se pak postupně ztrácí v jednotlivých propustných polohách. Množství vody, ztrácející se do jednotlivých propustných poloh směrem do hloubky klesá. Tudíž největší množství vody, drénované vrty od hladiny dolů, se z vrtů ztrácí v rámci prvních 1-2 m. Výsledkem měření resistivimetrie při čerpání s konstantní vydatností a konstantním snížením hladiny je zjištění pozice jednotlivých propustných poloh, jejich relativních vydatností a celkové hydraulické vodivosti vrtu (vztažené na celý vodní sloupec ve vrtu). Vrt PV-124 vykazuje o dva řády vyšší vydatnost, než vrt RW5-52 (Procházka, 2013).

5.4.1.1 Karotážní měření na vrtu RW5-52

Na obrázku 35 (Procházka, 2013) jsou záběry z vrtné kamery na vrtu RW5-52. Modrá šipka znázorňuje směr proudění podzemní vody. Severní směr je na obrázku svisle vzhůru, azimut proudění podzemní vody tedy nabývá hodnoty 124° . Žlutě je zobrazena perforace pažnice a červená šipka symbolizuje stěnu vrtu, ke které byla sonda přiložena.



Obrázek 35: Snímky vrtné kamery vrtu RW5-52

Litologie

Karotážní litologický profil vrtu (k nahlédnutí v příloze 6.1) byl oproti geologickému popisu zjednodušen tak, aby odpovídal interpretaci litologie na sousedních vrtech, které byly dříve měřeny divizí karotáže. Při srovnávání geologického popisu vrtu RW5-52 se sousedními vrty bylo přihlíženo ke tvarům a hodnotám křivek přirozené radioaktivity a magnetické susceptibility. Vrt zastihl do 3,2 m navážky. Dále vrt zastihl písčitou hlínu (3,2-3,9 m), jílovito-písčitou hlínu (3,9-4,7 m), hlinitý štěrk (4,7-5,3 m), jílovito-písčitou hlínu (5,3-5,9 m), jílovitý písek (5,9-6,9 m), jílovito-písčitý štěrk (6,9-7,8 m), jílovitý písek (7,8-8,3 m), jílovito-písčitý štěrk (8,3-9,0 m), jílovitý písek (9,0-9,5 m), jílovito-písčitý štěrk (9,5-12,2 m) a nakonec křídové podloží tvořené arkózovým pískovcem (od 12,2 m) (Procházka, 2013).

Hydrodynamika vody ve vrtu

Na základě metody ředění označené kapaliny bylo zjištěno, že u ustálené hladiny dochází v propustné poloze (3,0-3,7 m) k horizontálnímu pohybu podzemní vody. Tento pohyb dosahuje rychlosti 0,7 m/den. Díky přítomnosti vrtu, který tvoří kanál s nulovým hydraulickým odporem, se z propustné polohy s horizontálním pohybem odděluje část proudící vody a pokračuje vrtem směrem dolů. Tato voda se pak postupně ztrácí v několika propustných polohách. Nejvyšší vydatnosti 500 l/den dosahuje tedy vertikální proudění vrtem mezi polohou s horizontálním prouděním a první propustnou polohou, kde se ztrácí 300 l/den. Jednotlivé propustné polohy s postupnou ztrátou vody z vrtu se nacházejí v hloubkách: 4,7-5,2 m (ztrácí se zde 300 l/den), 5,9-6,9 m (100 l/den) a 7,8-8,2 m (50 l/den). Zbývajících 50 l/den proudí vrtem dolů a ztrácí se patrně na bázi štěrkopískové terasy v hloubce 12,2 m (Procházka, 2013).

Propustné polohy jsou vázány na jednotlivé sedimentární vrstvy s relativně vyšší propustností vzhledem k okolním vrstvám. První propustná poloha, se ztrátou vrtem dolů proudící vody, se nachází v hlinitém štěrku a je obklopena jílovito-písčitou hlínou. Další propustné polohy jsou ve vrstvách jílovitého písku, obklopených jílovito-písčitým štěrkem (Procházka, 2013).

5.4.1.2 Karotážní měření na vrtu PV-124

Litologie

Karotážní litologický profil vrtu (k nahlédnutí v příloze 6.2) byl oproti geologickému popisu zjednodušen tak, aby odpovídal interpretaci litologie na sousedních vrtech, které byly dříve měřeny divizí karotáže. Při srovnávání geologického popisu vrtu PV-124 se sousedními vrty bylo přihlíženo ke tvarům a hodnotám křivek přirozené radioaktivity a magnetické susceptibility. Vrt zastihl do 3,2 m navážky. Dále vrt zastihl písčitou hlínu (3,2-3,5 m), jílovito-písčitou hlínu (3,5-4,7 m), hlinitý štěrk (4,7-5,2 m), jílovito-písčitou hlínu (5,2-5,9 m), hlinitý štěrk (5,9-6,4 m), jílovito-písčitá hlína (6,4-7,6 m), jílovitý písek (7,6-8,2 m), jílovito-písčitý štěrk (8,2-8,7 m), jílovitý písek (8,7-9,3 m) a jílovito-písčitý štěrk (9,3-9,6 m) (Procházka, 2013).

Hydrodynamika vody ve vrtu

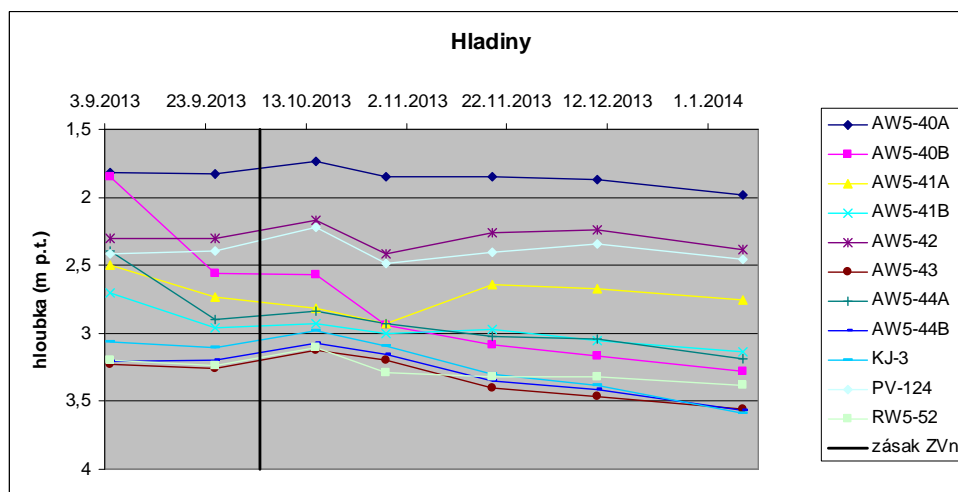
Na základě metody ředění označené kapaliny bylo zjištěno, že u ustálené hladiny dochází v propustné poloze (2,4-2,6 m) k horizontálnímu pohybu podzemní vody. Tento pohyb dosahuje rychlosti 0,5 m/den. Díky přítomnosti vrtu, který tvoří kanál s nulovým hydraulickým odporem, se z propustné polohy s horizontálním pohybem odděluje část proudící vody a pokračuje vrtem směrem dolů. Tato voda se pak postupně ztrácí v několika

propustných polohách. Nejvyšší vydatnosti 500 l/den dosahuje tedy vertikální proudění vrtem mezi polohou s horizontálním prouděním a první propustnou polohou, kde se ztrácí 400 l/den. Jednotlivé propustné polohy s postupnou ztrátou vody z vrtu se nacházejí v hloubkách: 3,2-3,5 m (ztrácí se zde 400 l/den), 4,7-5,2 m (50 l/den), 6,0-6,4 m (40 l/den) a 7,5-8,2 m (10 l/den) (Procházka, 2013).

Propustné polohy jsou vázány na jednotlivé sedimentární vrstvy s relativně vyšší propustností vzhledem k okolním vrstvám. První propustná poloha, se ztrátou vrtem dolů proudící vody, se nachází v písčité hlíně a je obklopena navážkou a jílovito-písčitou hlínou. Další dvě propustné polohy jsou ve vrstvách hlinitého štěrku, obklopeného jílovito-písčitou hlínou. Poslední propustná poloha se nachází ve vrstvě jílovitého písku, obklopeného svrchu jílovito-písčitou hlínou a zdola jílovito-písčitým štěrkem (Procházka, 2013).

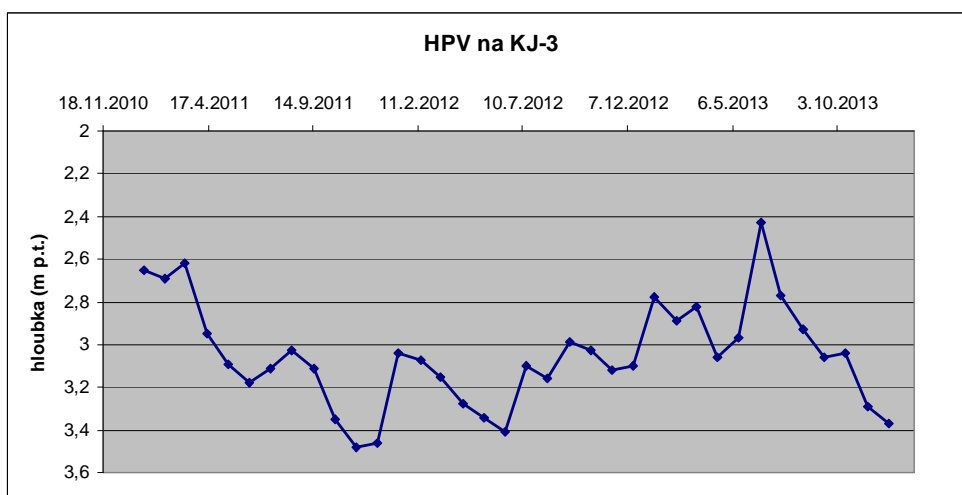
5.4.2 Vývoj hladin podzemní vody

Hladiny podzemní vody měřené na vrtech v zájmové oblasti se nacházejí ve značně rozdílných úrovních, byť jsou od sebe vzdáleny v řádu prvních metrů. Tato rozdílná úroveň HPV je dána zejména dvěma faktory – téměř každý z vrtů byl vyvrtán do jiné hloubky a to je vzhledem k vysoce nehomogennímu prostředí kvartérní terasy, ve které se vrty nacházejí, zásadní faktor. Druhým faktorem je vliv hlubší kvartérní zvodně na HPV ve vrtech – vrty RW5-52 a KJ-3 propojují svrchní zvodně s hlubší a mají tak úroveň HPV víceméně stabilní mezi 3 a 3,5 m p.t. Oproti nim mají úzkoprofilové vrty dosahující pouze do geologicky heterogenní svrchní části kvartérní terasy dlouhodobě úroveň HPV velice rozdílné, byť jsou od sebe vzdáleny pouhý jeden metr – například rozdíl HPV vrtů AW5-40A a AW5-40B činí i více než 1 m výšky. Velký rozdíl mezi hladinami podzemní vody jednotlivých vrtů naznačuje velice nízkou komunikaci jednotlivých vrtů mezi sebou.



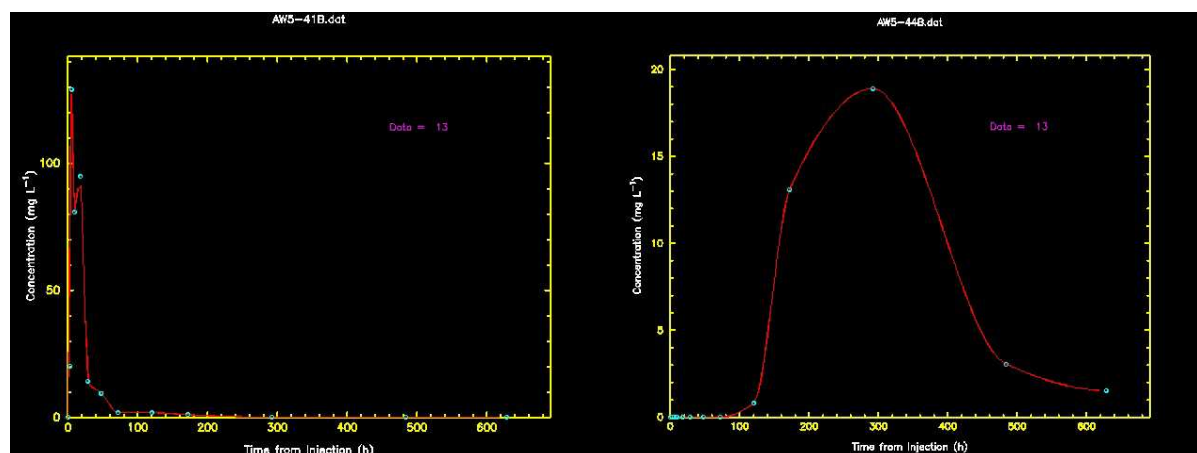
Obrázek 36: Vývoj hladin PV na zájmovém území

U většiny vrtů (vyjma AW5-41A) je patrný okamžitý nárůst hladiny podzemní vody po zásaku nanoželeza (obrázek 36). Jedná se pravděpodobně o hydraulické ovlivnění tlakovou aplikací nanoželeza. K prvnímu měření HPV po aplikaci nanoželeza došlo 15.10.2013, tj. 8 dnů od ukončení zásaku poslední dávky nanoželeza. Hladina podzemní vody generelně klesá ze dvou důvodů – jedním je ještě stálý návrat HPV z červnových povodní roku 2013 do normálu a druhým snížený úhrn srážek v zimě. Obrázek 37 datuje dlouhodobý průběh hladin podzemní vody vrtu KJ-3, kde lze vidět například efekt červnových povodní z roku 2013 na HPV.



Obrázek 37: Vývoj hladin PV vrtu KJ-3 během let 2011-2013

5.4.3 Vyhodnocení stopovací zkoušky



Obrázek 38: Průnikové křivky Br^- na vrtech AW5-41B a AW5-44B v programu Qtracer 2

Obrázek 38 zobrazuje průběhové křivky Br^- . Vrtu AW5-41B a AW5-44B jsou jedinými, do kterých stopovač dorazil a vytvořil zde interpretovatelný průběh. U ostatních vrtů byly hodnoty Br^- podobně jako Li^+ kolem hodnoty spodní meze detekce laboratorního stanovení, tudíž výsledky interpretace takových průběhových křivek by byla značně nejasná.

Vyhodnocení stopovací zkoušky bylo provedeno v programu Qtracer 2 (Field, 2002) s následujícími vstupy a výstupy pro jednotlivé vrtu. Průtok vrtu byl zadán ze stanovení karotážního měření $0,5 \text{ m}^3/\text{den}$. Tortuositá oblasti byla zadána 1,5. Přímá vzdálenost od oblasti zásaku k vrtu AW5-41B je 1,3 m, k vrtu AW5-44B je 7,4 m. Porosita horninového prostředí 25%. Koeficient hydraulické vodivosti propustných vrstev zájmové oblasti je z dřívějšího průzkumu stanoven na 10^{-4} m/s (Kvapil et al., 2011). Výstupní parametry z programu Qtracer 2 uvádí tabulka 16.

Tabulka 16: Výstupy programu Qtracer 2 pro vrty AW5-41B a AW5-44B

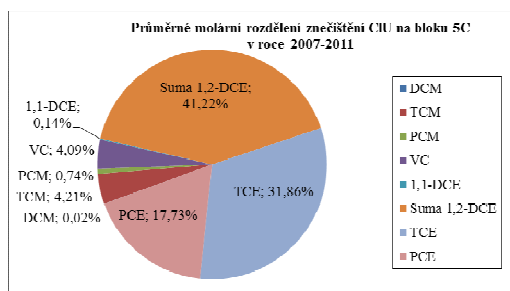
Vrt AW5-41B		Vrt AW5-44B	
Návratnost stopovače	2,6%	Návratnost stopovače	6,2%
Uražená vzdálenost	2 m	Uražená vzdálenost	11,1 m
První zaznamenání	3 hod	První zaznamenání	120 hod
Nejvyšší hodnota v čase	5 hod	Nejvyšší hodnota v čase	12 dní
Nejvyšší koncentrace	129 mg/l	Nejvyšší koncentrace	18,9 mg/l
Střední doba zdržení	3,8 hod	Střední doba zdržení	12 dní
Střední rychlost stopovače	12,7 m/den	Střední rychlost stopovače	0,9 m/den
Koeficient disperze	$0,25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	Koeficient disperze	$0,43 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$
Pécletovo číslo	11,9	Pécletovo číslo	28,2
Maximální rychlost stopovače	16,2 m/den	Maximální rychlost stopovače	2,2 m/den

Celková návratnost stopovače dosahuje 8,8%, tento výsledek je ale pravděpodobně značně nadhodnocen. Je to jediný uvedený parametr závislý na průtoku. Relativně ale odpovídá, že cca 75% zachyceného stopovače bylo monitorováno ve vrtu AW5-44B a jedna čtvrtina ve vrtu AW5-41B.

Střední doba zdržení i maximální rychlosti proudění na vrtu AW5-41B jsou značně ovlivněny blízkostí injektážích vrtů, do kterých bylo činidlo se stopovačem injektováno pod tlakem 3 atm. Naopak střední rychlost stopovače na vrtu AW5-44B již dosáhl poměrně reálné hodnoty, která je běžná i v přírodě. Reálná rychlost přírodního proudění na zájmovém území je 0,4 m/den (Kvapil et al., 2011). Vzhledem k tomu, že stopovač byl objeven pouze ve vrtech směřujících k JJV, předpokládám, že v zájmové oblasti existují dvě částečně oddělené zvodně s různými směry proudění PV – hlubší kvartérní s generelním směrem proudění PV k JJV a mělká občasná zvodně, nacházející se také v kvartérní terase, kterou PV proudí spíše k JV. Nízké hodnoty Pécletova čísla dokazují převládající efekt advekce nad molekulární difuzí při proudění podzemní vody.

5.4.4 Výsledky aplikace laktátu sodného

Monitoring podzemní vody před aplikací a po ní byl proveden na vrtu RW5-52, který svým profilem zasahuje jak do mělké kvartérní zvodně tak i do zvodně hlubší. Zhodnocení aplikace laktátu sodného zvláště od kombinované metody bylo provedeno z důvodu významné role LS na celkovém efektu kombinované metody. Byly sledovány fyzikálně-chemické parametry podzemní vody a koncentrace znečišťujících látek v ní obsažené. Zmíněné parametry podzemní vody jsou porovnány v následujících dvou tabulkách. Původní zastoupení kontaminantů před aplikací LS je vyobrazeno na obrázku 39 (přijat z Kvapil et al., 2013).



Obrázek 39: Procentuelní zastoupení CIU v PV na J části mraku 5 před zásakem laktátu sodného

Tabulka 17: Fyzikálně-chemické parametry PV vrtu RW5-52 před a po aplikaci LS

	Konduktivita (mS/cm)	pH	E _H (mV)	Barva	Zápach
před aplikací	14,5	6,34	130,25	čirá	není
po aplikaci	11,23	6,74	-156,98	čiro-černá	LS-H ₂ S

Tabulka 17 přehledně shrnuje fyzikálně-chemické parametry PV vrtu RW5-52. Nejznatelnější a zároveň i nejvýznamnější změnu po aplikaci laktátu sodného zaznamenala hodnota oxidačně-redukčního potenciálu, který se rapidně snížil (téměř o 300 mV). Vlivem procesu fermentace laktátu tak byly nastoleny silně redukční podmínky (E_H=-157 mV) při kterých je redukován jak volný kyslík rozpuštěný v podzemní vodě, tak například dusičnany, sírany nebo trojmocné železo. Konduktivita byla snížena kvůli silnému naředění podzemní vody zasakovaným roztokem, který měl konduktivitu o několik řádů nižší než PV zájmového území. Podobný efekt se projevil i na hodnotě pH podzemní vody – zasakovaná voda má vyšší pH. Parametry stanovené organoleptickou analýzou – zabarvení a zápach se logicky změnily s redukcí sírového anionu na zapáchající sirovodík. Při fermentaci substrátu v PV se ztmavila i její barva.

Tabulka 18: Koncentrace kontaminantů na vrtu RW5-52 před a po aplikaci (jednotky µg/l)

	TCM	PCM	VC	1,1-DCE	1,2-c-DCE	1,2-t-DCE	TCE	PCE	ΣCIU	ΣDCE
před aplikací	86,7	2,5	95,9	17,9	2310	12,5	2670	739	5934,5	2322,5
po aplikaci	16	2,9	304	8,4	2690	10	145	131	3307,3	2700

Efekt aplikace laktátu sodného je možné velice dobře pozorovat na porovnání zastoupení jednotlivých kontaminantů před a po aplikaci, jak uvádí tabulka 18. Vlivem snížení oxidačně-redukčního potenciálu byly významnou měrou zredukovány více-chlorované ethyleny – trichlorethylen a tetrachlorethylen, tedy hlavní kontaminanty oblasti. Jejich koncentrace klesly z 2670 µg/l na 145 v případě TCE, respektive z 739 µg/l na 131 µg/l v případě PCE, zatímco koncentrace produktů rozpadu více-chlorovaných ethylenů – 1,2-cis-dichlorethylenu a vinylchloridu – lehce vzrostly. Redukce se projevila i na trichlormethanu – jeho koncentrace poklesly cca na pětinu původní hodnoty před aplikací. Celková suma chlorovaných uhlovodíků se snížila přibližně o polovinu, naopak suma produktů rozkladu (DCE) mírně vzrostla.

6 měsíců po aplikaci laktátu sodného byla zaznamenána 82% redukce původní koncentrace PCE. Účinnost aplikace LS na TCE dosáhla dokonce ještě lepšího výsledku – téměř 95%. Celková účinnost LS na kontaminaci CIU vychází kvůli nárůstu koncentrace VC, koncentrace 1,2-cis-dichlorethylenu a jeho silnému zastoupení v sumě CIU na horších 44%.

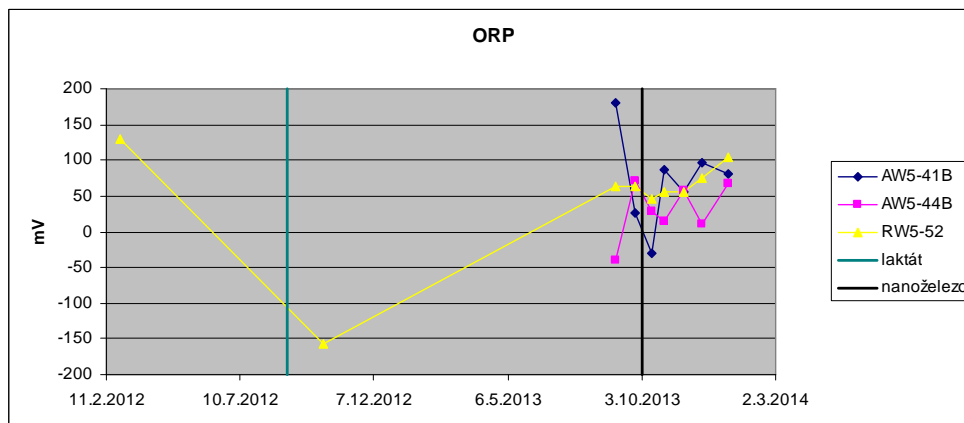
5.4.5 Výsledky aplikace kombinované metody

Vyhodnocení monitoringu podzemní vody na zájmovém území bylo provedeno pouze na vrtech RW5-52, AW5-41B a AW5-44B. RW5-52 nebyl ovlivněn aplikací nanoželeza vůbec. V hodnocení se objevuje pro reprezentaci podmínek neovlivněných aplikací nanoželeza a zároveň je na něm interpretován vliv aplikace laktátu sodného. Vrt AW5-41B a AW5-44B jsou jedinými vrty, kde byl zaznamenán stopovač během stopovací zkoušky provedené společně s aplikací nanoželeza. Nepředpokládám, že by se nanoželezo, vykazující špatnou mobilitu ve složitějším horninovém prostředí dostalo do míst, kam se nedostane mobilní konzervativní stopovač. Jedná se tedy o výrazně stručnější zhodnocení efektu kombinované metody v porovnání s lokalitou Rožmitál pod Třemšínem, ale je to úměrné složitému geologickému prostředí, které nebylo před aplikací nanoželeza dostatečně popsáno, směr aplikačně-monitorovacích úzkoprofilových vrtů byl nastaven podle karotáže na vrtu RW5-52

a průběhu hydroizohyps širšího okolí. V menším měřítku zájmového území voda neproudí pouze jediným směrem a na vlivu nabývá směr proudění spíše J až JJV. Z toho důvodu se stopovací látky nedostaly do jiných vrtů než AW5-41B a AW5-44B a tudíž nebyly v rámci diplomové práce a zejména v rámci kombinované metody (nemohlo na nich dojít ke kombinaci činidel) ani jiné vrty hodnoceny.

5.4.5.1 Výsledky monitoringu fyzikálně-chemických parametrů

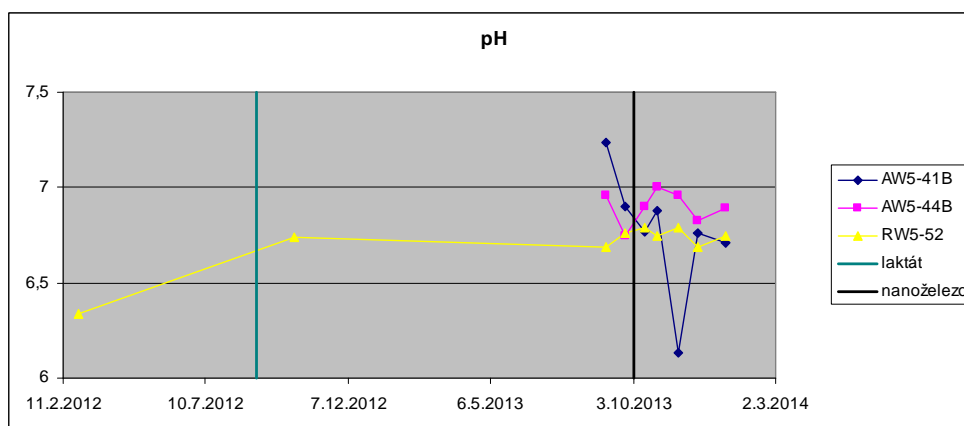
Sledování fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody zájmového území přehledně shrnují následující grafy.



Obrázek 40: Vývoj ORP PV na zájmových vrtech

Na obrázku 40 jsou vyobrazeny průběhové křivky ORP. Aplikace laktátu sodného značně snížila oxidačně-redukční potenciál vrtu RW5-52 (z 130 mV na -155 mV) a nastavila tak příznivé redukční podmínky pro následnou aplikaci nanoželeza na zájmovém území lokality. Během jednoho roku, který uplynul mezi aplikacemi nastoupil oxidačně-redukční potenciál opět do lehce kladných hodnot.

Aplikace nanoželeza na zájmovém území zapříčinila okamžitý pokles oxidačně-redukčního potenciálu podzemní vody vrtu AW5-41B, kde zároveň lze pozorovat dobíhající vliv laktátu sodného před aplikací nanoželeza. Pokles ORP po aplikaci nanoželeza je na vrtu AW5-41B krátkodobý a po měsíci po aplikaci opět roste k hodnotám rovným těm před aplikací. Pokles oxidačně-redukčního potenciálu PV vrtu AW5-44B není tak razantní a rychlý jako v případě AW5-41B, ale redukční podmínky zde s lehkou výjimkou (29.11.2014) přetrvávají déle – cca 3 měsíce je ORP snížen o 50 mV. Efekt aplikace není významný, ale vzhledem k tomu, že nanoželezo působilo pravděpodobně západním směrem od těchto vrtů a my můžeme sledovat pouze periferní vývoj ORP, je to poměrně pochopitelné.

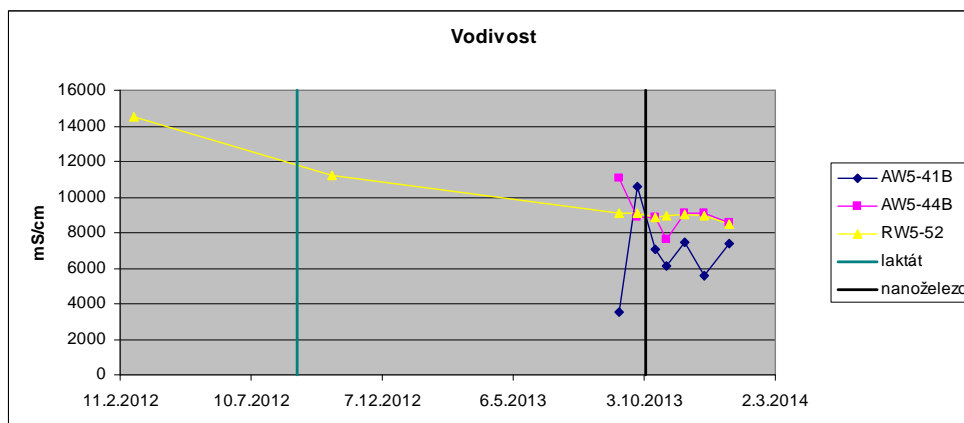


Obrázek 41: Vývoj pH PV zájmových vrtů

Z průběhu pH podzemní vody na vrtu RW5-52 (obrázek 41) lze vidět zvýšení vlivem aplikace nanoželeza. Dochází tak k neutralizování kyselého prostředí a tím k vhodné předúpravě horninového prostředí pro aplikaci nanoželeza, které tak nebude zbytečně spotřebováváno na zvýšení pH podzemní vody. Aplikace laktátu pravděpodobně zvýšila pH i v prostředí vrtů AW5-41B a AW5-44B.

Z teorie by aplikace nanoželeza do podzemní vody měla vyvolat zvýšení pH PV podle již dříve zmíněné rovnice 3.17. Tento jev byl na zájmovém území pozorován minimálně. pH podzemní vody vrtu AW5-41B se dokonce dva měsíce po aplikaci významně snížilo na hodnotu 6,1. Důvod tohoto snížení není jasný. Pozvolný nárůst pH po aplikaci nanoželeza lze naopak pozorovat na vrtu AW5-44B, kde dochází k nárůstu o půl stupně pH. Po dvou měsících ale pH opět klesá téměř na svou předaplikační úroveň.

Z průběhu hodnot fyzikálně-chemických parametrů, zejména pH, je dále na všech sledovaných HGO patrná značná nesourodost, heterogenita podzemní vody (viz příloha 7).



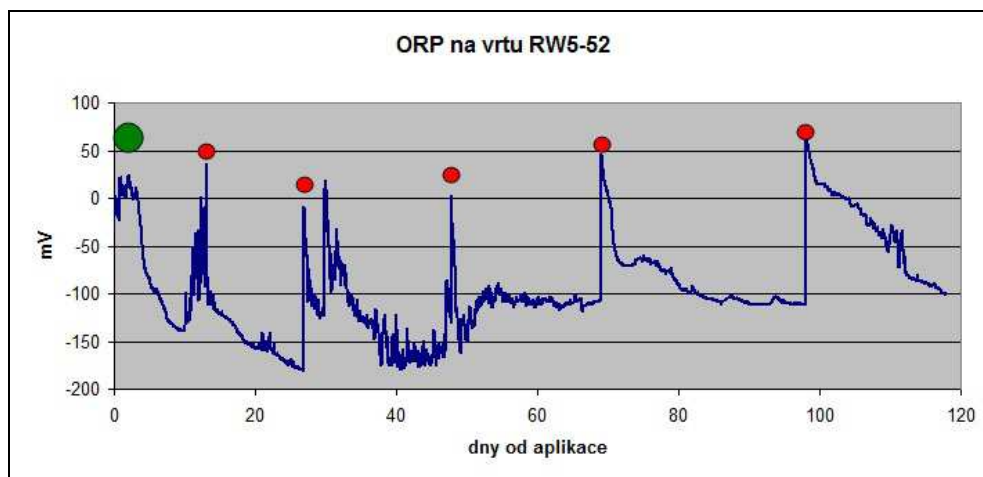
Obrázek 42: Vývoj vodivosti PV zájmových vrtů

Z dlouhodobého průběhu vodivosti na vrtu RW5-52 lze pozorovat snížení její hodnoty vlivem naředění při aplikaci laktátu sodného v druhé polovině roku 2012 (obrázek 42).

Snížení konduktivity podzemní vody vlivem zásaku suspenze nanoželeza o nižší mineralizaci a vodivosti a tím naředění podzemní vody je přehledně vidět na vývoji vodivosti vrtu AW5-41B, který byl aplikačním vrtům nejbližší a jeho podzemní voda tedy byla logicky nejvíce naředěna ihned po aplikaci. U vrtu AW5-44B dochází k lehčímu poklesu vodivosti vlivem naředění a až o 14 dní později oproti vrtu AW5-41B. V případě AW5-44B se vodivost velice

rychle vrací zpět ke své původní hodnotě, u AW5-41B se však po celou dobu monitoringu podzemní vody hodnota vodivosti nevrátila na původní předaplikační úroveň. Stabilní snížení vodivosti na AW5-41B je dáno blízkostí a tím i větším vlivem aplikační suspenze, ale také obecně vysokými hodnotami vodivosti na zájmovém území, respektive velkým rozdílem mezi konduktivitami aplikačních roztoků/suspenzí a podzemní vody.

Vývoj fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody širokoprofilového vrtu RW5-52 byl navíc sledován zařízeními pro nepřetržitý sběr dat (dataloggery) značky Gryf. Těmito přístroji byly sledovány vývoje teploty podzemní vody, vodivosti a oxidačně-redukčního potenciálu PV ve vrtu.

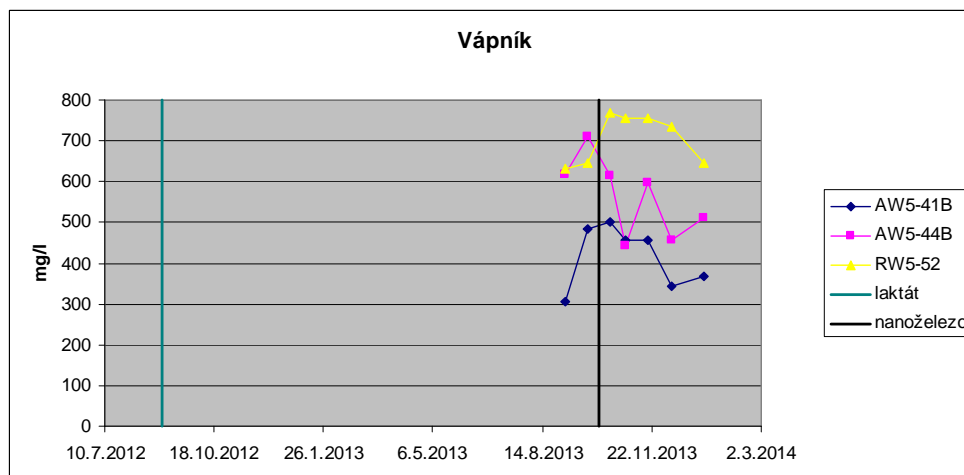


Obrázek 43: Kontinuální vývoj ORP PV na vrtu RW5-52

Obrázek 43 zaznamenává kontinuální vývoj oxidačně-redukčního potenciálu podzemní vody vrtu RW5-52. Červeně jsou označena data odběrů vzorků podzemní vody z vrtu pro monitoring účinku sanace. Zeleně je zvýrazněné období, kdy se odebíraly vzorky pro vyhodnocení stopovací zkoušky. Oxidačně-redukční potenciál ve vrtu se obecně drží pod hranicí -100 mV. Výjimku tvoří právě časy, ve kterých docházelo k odběru podzemní vody. V těchto momentech docházelo při vzorkování k odčerpání 20-30 l vody z vrtu. Snížení ORP při vzorkování je důsledkem nátoky PV z mělčí zvodně (podle provedené karotáže z cca 5 m pod terénem). Tímto nátokem se stagnující voda při bázi vrtu naředí proudící vodou z mělčí zvodně o vyšším oxidačně-redukčním potenciálu. Dataloggery byly umístěny 12 m p.t.

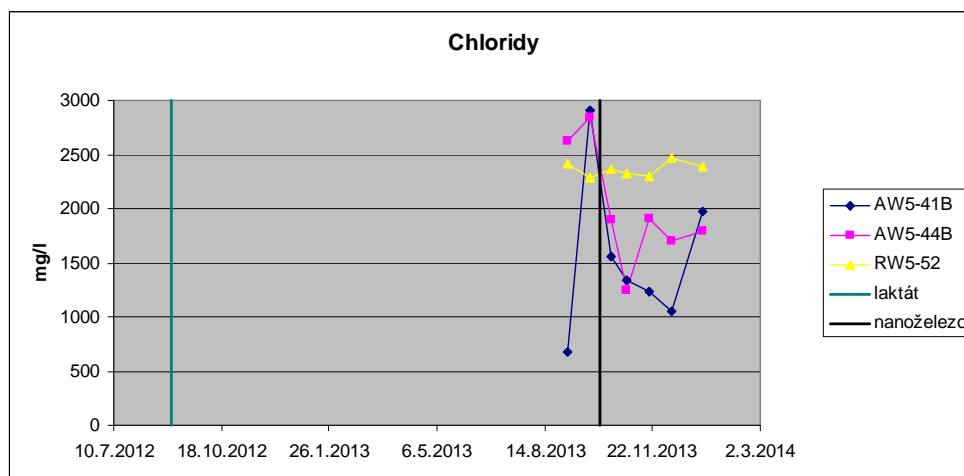
Záznam teploty a vodivosti podzemní vody z dataloggerů pouze dokládal kvazikonstantní průběh. Teplota se pohybovala od 14,3 do 14,5 °C a vodivost s velice lehkými výchyly kolem 7 mS/cm.

5.4.5.2 Výsledky monitoringu anorganických parametrů



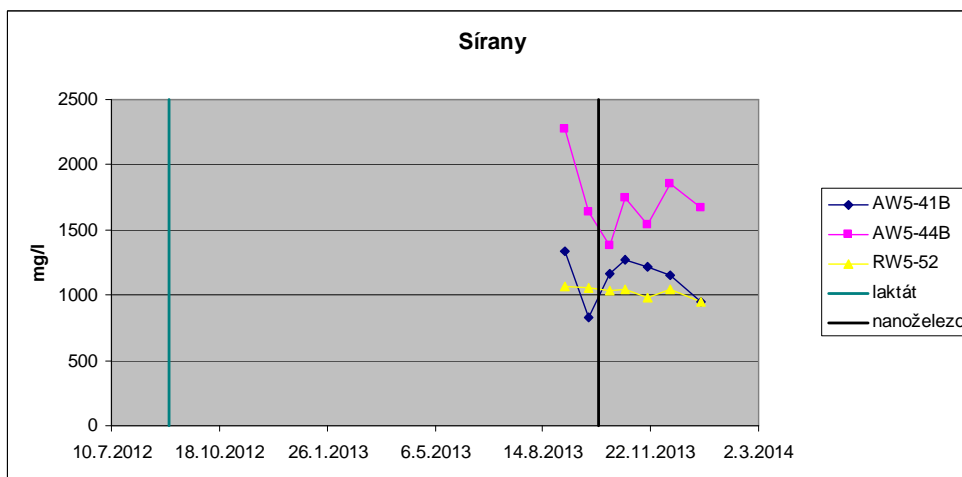
Obrázek 44: Vývoj koncentrace vápenatého kationu v PV

Obrázek 44 shrnuje efekt aplikace nanoželeza na koncentraci vápenatého kationu v podzemní vodě zájmového území. Z teorie by mělo docházet vlivem sníženého pH k srážení vápenatého kationu do pevné fáze a vypadávání z roztoku za současného sledování úbytku Ca^{2+} v podzemní vodě (rovnice 3.18). Vzhledem k tomu, že u vrtu AW5-41B nedošlo vlivem aplikace nanoželeza ke zvýšení hodnoty pH, k ovlivnění tímto principem zde i přes pozorovaný pokles Ca^{2+} v PV nedochází. Pokles je zapříčiněn například pohybem podzemní vody a přínosem vody o rozdílném chemismu. V případě vrtu AW5-44B je snížení koncentrace Ca^{2+} znatelnější a vzhledem k současnému zvýšení pH, podtrženému navíc průběhem na RW5-52 (nárůst v době poklesu na AW5-44B), to lze i považovat za lehký vliv aplikace na vápenatý kation vyskytující se v podzemní vodě.



Obrázek 45: Vývoj koncentrace chlorného anionu v PV

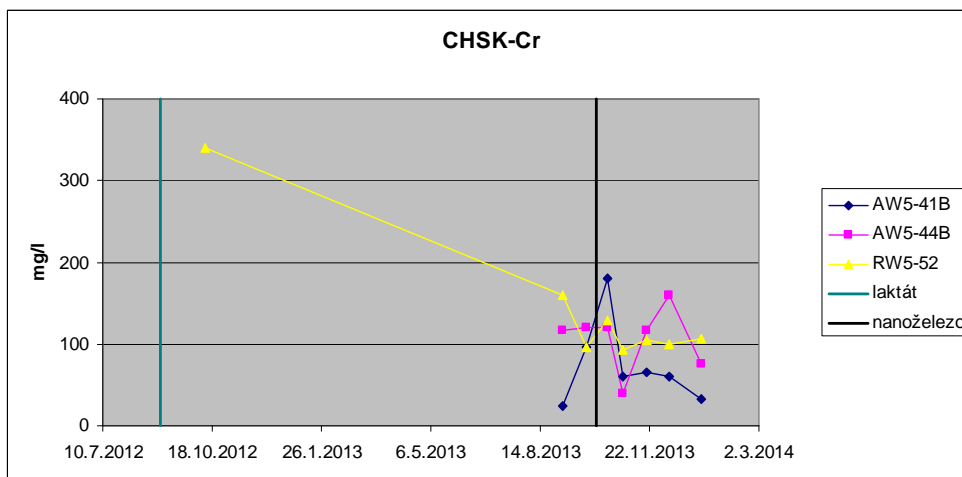
Na obrázku 45 je dokumentován vývoj koncentrace chlorného anionu v podzemní vodě. Jak na vrtu AW5-41B, tak i na AW5-44B je znatelný výrazný pokles koncentrace Cl^- v podzemní vodě. Horninové prostředí Spolchemie se vyznačuje vysokou salinitou s vysokými koncentracemi Cl^- . Nanoželezo je dávkováno ve vodě s nižšími koncentracemi rozpuštěných solí. Je zde patrná souvislost s vodivostí – vrt AW5-41B vykazuje klesající hodnoty po dobu 3 měsíců a vrt AW5-44B skokově klesá a následně po 2 měsících opět narůstá. Předaplikačních hodnot PV ani jednoho z vrtů nedosahuje ani na konci monitoringu.



Obrázek 46: Vývoj koncentrace síranového anionu v PV

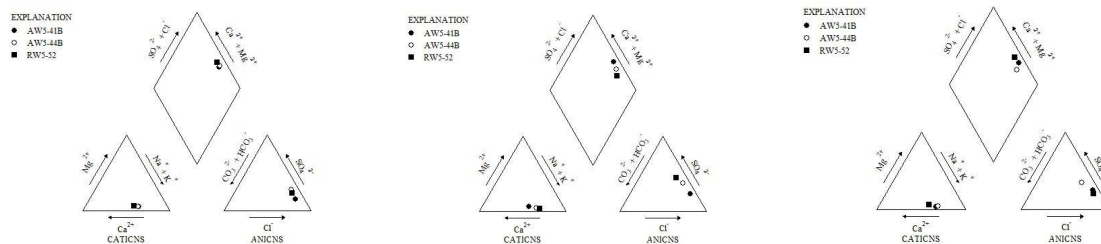
Obrázek 46 zachycuje průběh koncentrací síranového anionu v sledovaném čase. Lze říci, že z grafu je patrný dobíhající efekt aplikace laktátu sodného – dochází zde k redukci síranového anionu v podzemní vodě obou sledovaných vrtů, ve kterých byl objeven stopovač.

Na aplikaci nanoželeza podzemní voda obou vrtů reaguje pozvolným zvýšením koncentrací síranů. Je to pravděpodobně vliv nanoželeza na sulfát-redukující bakteriální společenstva, která byla aktivována aplikací laktátu sodného v roce 2012. Čerstvé nanoželezo tuto činnost narušilo a po jeho injektáži dochází k stoupajícímu trendu koncentrace síranů jak na vrtu AW5-41B, tak na vrtu AW5-44B. Opět je zde dobře vidět utlumení funkce sulfát redukujících bakterií ihned po aplikaci v případě vrtu AW5-41B a až se zpožděním 25 dnů po aplikaci v případě AW5-44B.



Obrázek 47: Vývoj CHSK_{Cr} podzemní vody

Graf na obrázku 47 vykresluje vývoj chemické spotřeby kyslíku stanovené dichromanovou metodou. Vlivem aplikace laktátu sodného CHSK výrazně vzrostlo. Postupem času dochází k fermentaci (oxidaci) laktátu a tím pádem se v PV snižuje obsah chemicky oxidovatelných složek. Aplikací nanoželeza nebyl výrazně narušen trend klesajícího CHSK (spotřebovávající se laktát) a hodnoty po aplikaci nanoželeza dokazují stále přítomnost laktátu sodného v horninovém prostředí (hodnoty CHSK pozadí dosahují cca 50-60 mg/l). Redukce síranů před aplikací nanoželeza je tedy velice pravděpodobně opravdu dílem laktátu sodného a vyskytujících se bakterií.

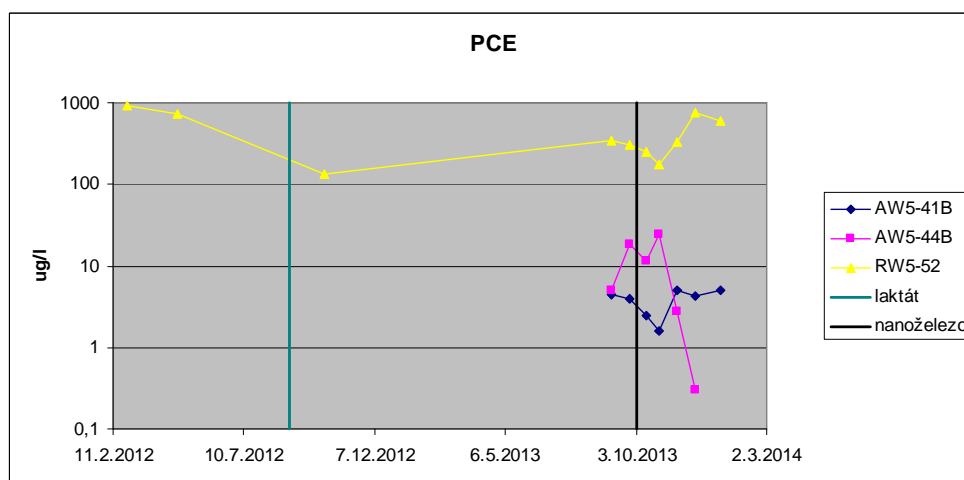


Obrázek 48: Piperovy diagramy z 25.9.2013, 29.10.2013 a 8.1.2014

Piperovy diagramy (Winston, 2000) vynesené na obrázku 48 jsou postupně vytvořeny z dat před aplikací nanoželeza, po aplikaci a naposledy zhodnocení posledního monitoringu podzemní vody. Z diagramů je patrné, že vlivem aplikace nedošlo k významnému ovlivnění anorganických parametrů podzemní vody. Spíše než nějaký trend tu lze sledovat běžné fluktuace parametrů podzemní vody, například zvýšení a opětovný pokles síranů, velice mírný lokální nárůst chloridů. Piperovy diagramy zde tedy slouží spíše k doložení typu podzemní vody – Na-Ca-Cl-SO₄.

5.4.5.3 Výsledky monitoringu kontaminace CIE

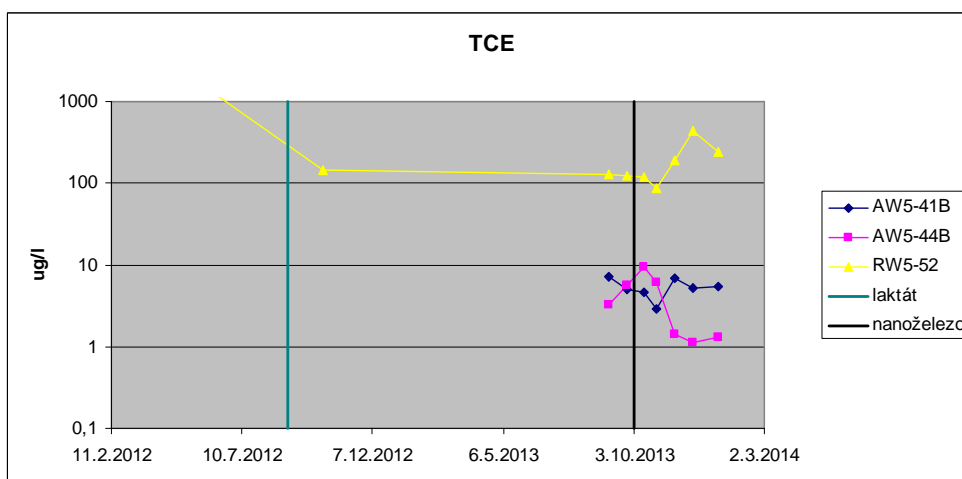
Vzorky CIU v podzemní vodě odebrané na lokalitě byly analyzovány na DCM, TCM a PCM, dále na VC, 1,1-DCE, 1,2-cis-DCE, 1,2-trans-DCE, TCE a PCE. Hodnoty koncentrace chlorovaných methanů byly na vrtech AW5-41B a AW5-44B po celou dobu monitoringu PV nulové. 1,1-DCE a 1,2-trans-DCE tvoří pouze zanedbatelnou část celkové sumy CIE, z toho důvodu nebyla tato data graficky zpracována.



Obrázek 49: Vývoj koncentrace PCE v PV

Průběh koncentrace perchlorethylenu je zobrazen na obrázku 49. Drtivá většina vrtů nepřesahovala po aplikaci laktátu sodného koncentrací PCE hodnotu 20 µg/l, byť se původně jednalo o jeden z hlavních kontaminantů na zájmovém území. Vlivem aplikace laktátu došlo obecně k redukci PCE v podzemní vodě o jeden řád.

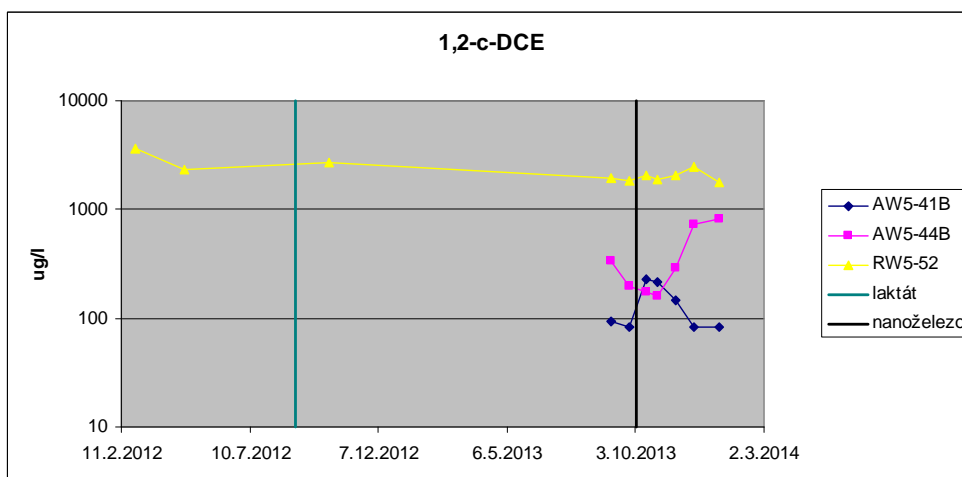
Aplikace nanoželeza zapříčinila okamžitý pokles koncentrace PCE v podzemní vodě vrtu AW5-41B z 6 na 2 µg/l, po dvou měsících ale koncentrace vystoupaly na 7 µg PCE na litr. Redukce PCE na vrtu AW5-44B vlivem aplikace nanoželeza byla pozdější (o měsíc), razantnější a trvala až do ukončení monitoringu podzemní vody. Došlo k poklesu koncentrace kontaminace PCE z 13 µg/l na konečných 0,4 µg/l.



Obrázek 50: Vývoj koncentrace TCE v PV

Koncentrace trichlorethylenu je zachycena na obrázku 50. Platí velice podobný komentář jako v případě předchozího PCE – původně se jednalo o hlavní kontaminant zájmové oblasti, po aplikaci LS se jeho koncentrace pohybují s výjimkami v jednotkách µg/l. Vlivem aplikace laktátu došlo v podzemní vodě k redukci koncentrace kontaminace TCE o jeden až dva řády.

Až do aplikace nanoželeza se drží obecně na stejné úrovni jako ihned po aplikaci laktátu. Efekt aplikace nanoželeza je opět velice podobný jako v případě předchozího perchlorethylenu – AW5-41B je redukován během měsíce po aplikaci a následně opět narůstá na předaplikační hodnoty. AW5-44B naproti tomu klesá až po měsíci od aplikace a to sice ne tak rapidně jako PCE, ale stejně stabilně v čase, o jeden řád (z 10 na 1 µg/l).

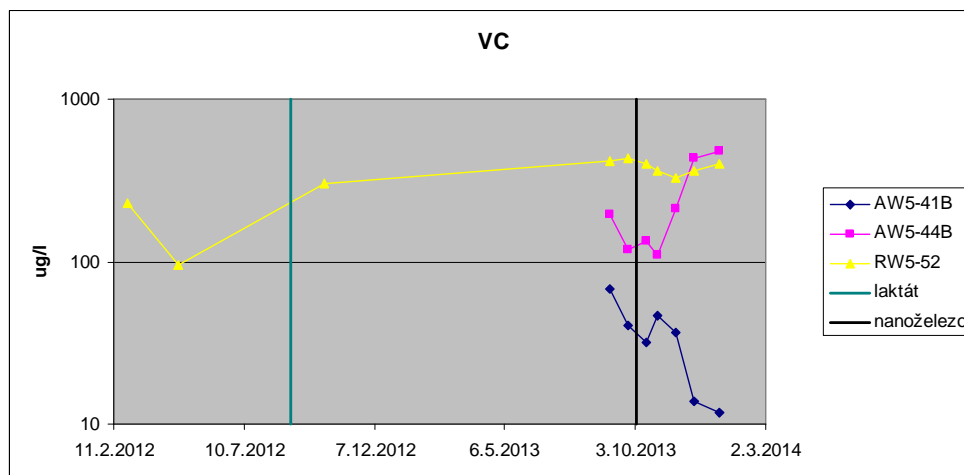


Obrázek 51: Vývoj koncentrace 1,2-c-DCE v PV

Koncentrace 1,2-cis-dichlorethylenu zaznamná obrázek 51. Po zredukování významného množství PCE a TCE se na místo hlavního kontaminantu dostal právě 1,2-cis-DCE. Laktát sodný redukuje 1,2-cis-DCE, byť jeho úbytek není z grafu vidět. Z grafu ale není patrný ani nárůst koncentrace vlivem rozkladu PCE a TCE, pokud by LS neredukoval DCE, byl by v předchozím grafu patrný nárůst mezi aplikacemi.

Aplikace nanoželeza v roce 2013 vyvolala na vrtu AW5-41B skokový nárůst kontaminace 1,2-cis-DCE. K tomu dochází pravděpodobně vlivem redukce PCE a TCE, které jsou redukovány právě v období, kdy dochází k nárůstu koncentrace DCE. Koncentrace

kontaminace 1,2-cis-DCE v PV vrtu AW5-44B prokazuje podobnou tendenci, ale o měsíc později – opět ve stejném období dochází k redukci TCE i PCE a zároveň nárůstu DCE.

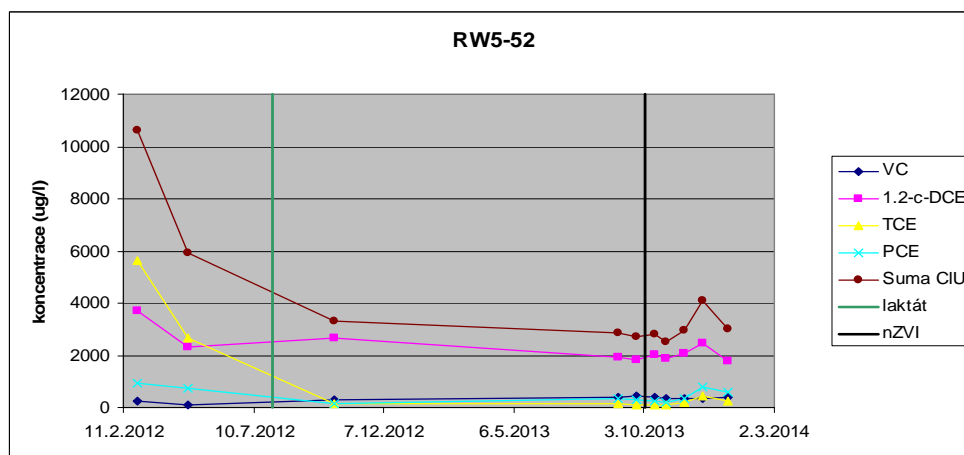


Obrázek 52: Vývoj koncentrace VC v PV

Koncentrace vinylchloridu (obrázek 52) výrazně korelují s vývojem koncentrací 1,2-cis-DCE podobně jako TCE s PCE. Aplikací laktátu sodného do horninového prostředí došlo k významné redukci PCE a zejména TCE, produktem tohoto rozpadu byl právě vinylchlorid. Vlivem aplikace laktátu se koncentrace VC zvýšila z 96 na 380 $\mu\text{g/l}$.

Po aplikaci nanoželeza došlo na vrtu AW5-41B k nárůstu koncentrace VC podobně jako u DCE. Nárůst VC však nebyl okamžitý, ale začal až s měsíčním zpožděním po aplikaci. Tento jev je pozorován z důvodu vyčerpání dostatečné redukční kapacity čerstvého nanoželeza redukovat PCE a TCE přímo na ethan a ethen, po měsíci již částice nejsou tak reaktivní a na místo ethanu a ethenu je finálním produktem redukce vinylchlorid. Ke konci druhého měsíce po aplikaci však dochází i k redukci VC. V podzemní vodě vrtu AW5-44B začaly po měsíci koncentrace VC výrazně růst (stejně jako u DCE), opět je tento nárůst fixován na rozklad PCE a TCE vlivem nanoželeza.

Je nutné podotknout, že vedle DCE i zde dochází jak po aplikaci laktátu sodného, tak nanoželeza k částečné redukci vinylchloridu. Monitorovaný nárůst po aplikacích pouze dokumentuje nedostatečnou redukční kapacitu činidel. Pokud by však činidla neredukovala VC, byl by jeho nárůst pravděpodobně vyšší.

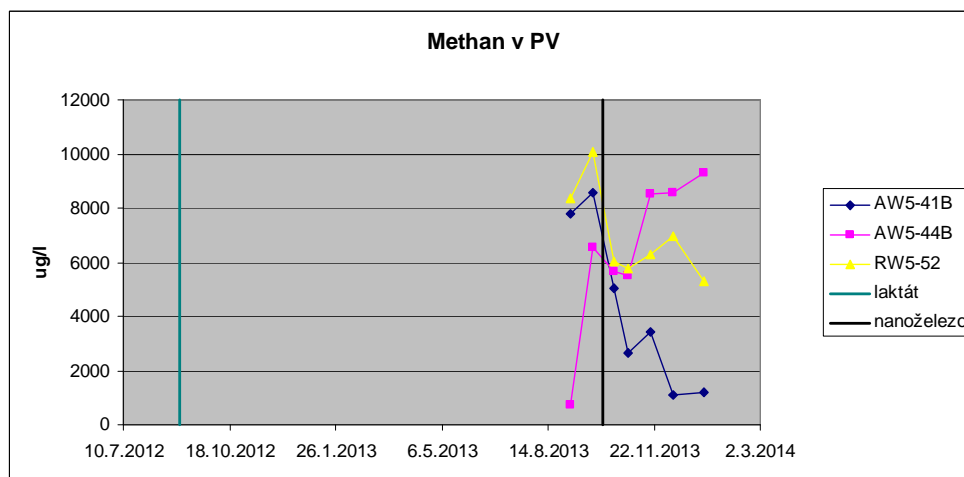


Obrázek 53: Vývoj CIU v PV na vrtu RW5-52 od 2/2012 do 1/2014

Závěrem interpretace výsledků monitoringu kontaminace podzemní vody dodávám graf průběhu hlavních kontaminantů i jejich sumy na vrtu RW5-52 (obrázek 53). Z grafu je patrné, že v minulosti byly koncentrace CIU na zájmovém území mnohem vyšší než v současnosti. Velké množství CIU bylo již zredukováno zásakem laktátu sodného v létě a na podzim 2012 – prakticky veškerý trichlorethylen i perchlorethylen za cenu lehkého nárůstu 1,2-cis-dichlorethylenu.

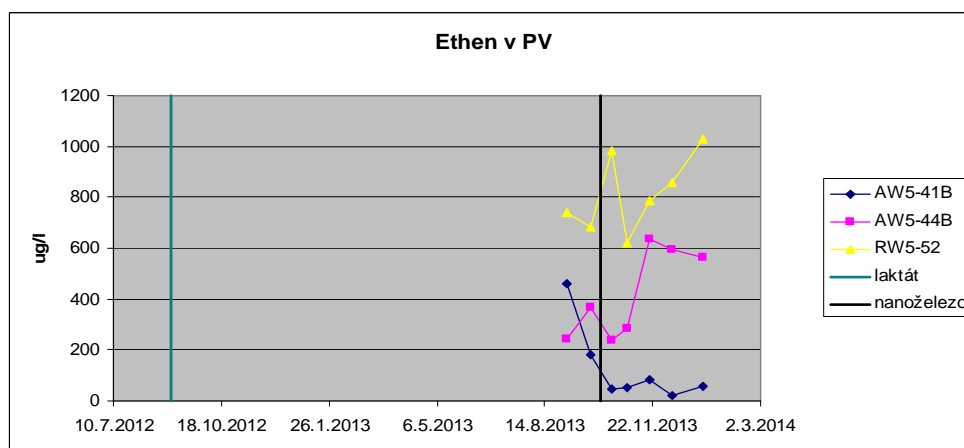
5.4.5.4 Výsledky monitoringu methanu, ethanu a ethylenu

Vzorky podzemní vody byly odebrány také na analýzu methanu, ethanu a ethylenu, následují grafy s jejich výsledky.



Obrázek 54: Vývoj koncentrace methanu v PV

Aplikací nanoželeza byla pravděpodobně utlumena činnost společenstev anaerobních bakterií. Úmrtím bakteriálních společenství přestalo docházet k tak masivní produkci methanu do podzemní vody. Tento jev lze pozorovat téměř na všech vrtech zájmového území prakticky okamžitě po aplikaci nanoželeza (obrázek 54). Nejvýznamnější pokles a dokonce nastavení trendu poklesu koncentrace methanu v PV byl dokumentován na vrtu AW5-41B (z 8000 na 1000 µg/l). Lehčí útlum methanogeneze byl zaznamenán na AW5-44B, methanogenní bakterie pravděpodobně nebyly na delší vzdálenost tolik ovlivněny. Vzhledem k tomu, že koncentrace methanu po aplikaci klesly i na nanoželezem neovlivněném vrtu RW5-52, je otázkou, zda důvodem utlumení methanogeneze na pozorovacích vrtech je opravdu aplikace nanoželeza.



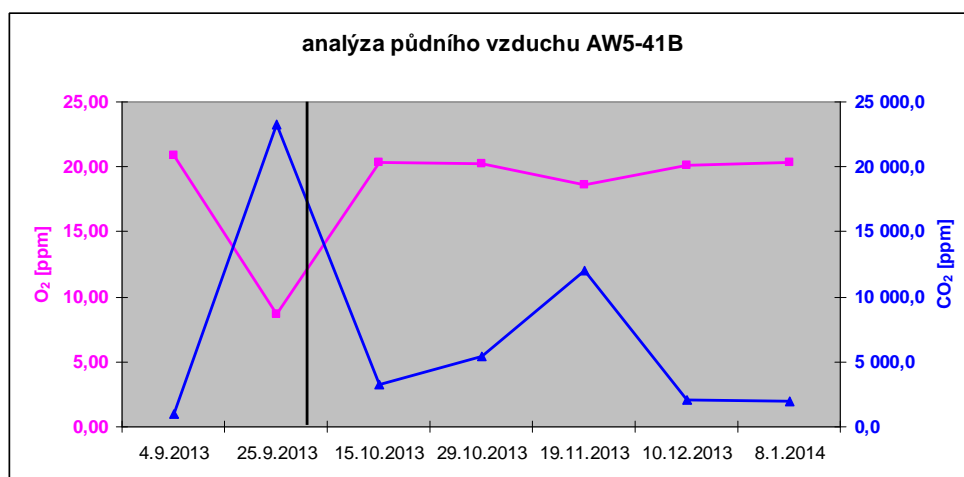
Obrázek 55: Vývoj koncentrace ethylenu v PV

Koncentrace ethylenu v podzemní vodě shrnuje graf na obrázku 55. Lehké nárůsty nebo poklesy dokumentují vývoj a intenzitu degradace vinylchloridu na konečný produkt dechlorace – ethylen. K lehkému nárůstu degradace VC dochází na vrtu AW5-44B cca měsíc po aplikaci nanoželeza, tedy ve stejnou dobu, ve které zde byla nastartována redukce PCE a TCE. Kdyby nedocházelo k redukci VC na ethylen, pravděpodobně by rostl ještě rychleji. Poměrně výrazný pokles ethylenu v podzemní vodě vrtu AW5-41B před aplikací nanoželeza nemá jasné vysvětlení, může se jednat o utlumení redukčních procesů nebo o nátok vody s jinými vlastnostmi do této oblasti.

Hodnoty koncentrace ethanu v podzemní vodě nebyly vyhodnocovány z důvodu příliš nízkých koncentrací většinou pod limit stanovení nebo těsně nad něj.

5.4.5.5 Výsledky monitoringu půdního vzduchu

Vyhodnoceny byly hodnoty kyslíku a oxidu uhličitého popisující funkci bakteriálních společenstev. Koncentrace ropných uhlovodíků nabývaly oproti methanu vždy zanedbatelně nízkých hodnot.



Obrázek 56: Obsah kyslíku a oxidu uhličitého v půdním vzduchu vrtu AW5-41B

Vývoj koncentrací kyslíku a oxidu uhličitého (obrázek 56) spolu úzce souvisí – pokleslá hodnota kyslíku (pod 20%) naznačuje přítomnost anaerobních bakteriálních kolonií, podobně tak vysoký obsah oxidu uhličitého, tedy plynu, který anaerobní bakterie produkují. Před zásakem nanoželeza byly hodnoty koncentrace O₂ relativně nízké, naopak hodnoty CO₂ poměrně vysoké. Ze zmiňovaného grafu je patrné, že aplikací nanoželeza byla činnost bakterií pravděpodobně utlumená. Po necelých 2 měsících byla ale podle vývoje O₂ a CO₂ v zájmovém území opět částečně obnovena, dochází tak k poklesu koncentrace O₂ ve vzdušnině za nárůstu CO₂.

5.5 Shrnutí výsledků

Stopovací zkouškou byl zjištěn směr proudění podzemní vody spodní části kolektoru kvartérní terasy směrem k řece Bílině (JJV) od injektážích vrtů přes vrt AW5-41B do AW5-44B. Místně zvodnělý horizont ve svrchní části kvartérní terasy vede pravděpodobně podzemní vodu spíše JV směrem. V jiných vrtech než zmiňovaných stopovač nebyl objeven.

Oxidačně-redukční potenciál významně klesl po aplikaci laktátu sodného, během jednoho roku ale opět vzrostl na hodnotu 50 mV, která je stále nižší než původních 130 mV. Zároveň aplikace laktátu sodného zapříčinila stabilní zvýšení pH. Na vrtech AW5-41B a AW5-44B lze

pozorovat po aplikaci nanoželeza snížení ORP a zároveň i vodivosti podzemní vody. Jedná se o redukční efekt nanoželeza (ORP) společně s ředící funkcí (vodivost) velkého množství vody injektovaného do horninového prostředí. Redukční podmínky ale nevydržely dlouho – oxidačně-redukční potenciál vrtu AW5-41B vzrostl do předaplikační hodnoty hned při druhém kole postaplikačního monitoringu. Ve vrtu AW5-44B ORP vzrostl na hodnoty před aplikací až při kole pátém (po 3 měsících). Vlivem aplikace redukčního činidla došlo ke zvýšení pH na vrtu AW5-44B po dobu 3 měsíců, na vrtu AW5-41B došlo ke snížení pH na hodnotu 6,1. Krátký čas, po který nanoželezo bylo schopno způsobit redukční podmínky, dokládá společně s nestandardně nízkým pH jeho snížený vliv na podzemní vodu.

Sledování anorganických parametrů podzemní vody vykázalo pomocí CHSK stálou přítomnost laktátu sodného na zájmovém území a jeho úspěšnou redukci síranů před aplikací nanoželeza, která pravděpodobně způsobila utlumení sulfát-redukujících bakteriálních společenstev. Dále podobně jako vodivost i koncentrace chloridů v podzemní vodě dokazuje efekt ředění podzemní vody aplikovanou suspenzí nanoželeza.

Z celé kombinované metody měl zásadní vliv laktát sodný, který téměř úplně eliminoval hlavní kontaminant oblasti TCE (snížení o 95% ve vrtu RW5-52) i PCE (82% na stejném vrtu). Účinnost kombinované metody není možné vyhodnotit celkově, protože nebyl zajištěn dostatečný kontakt nanoželeza s kontaminací na žádném déle sledovaném hydrogeologickém objektu. Nanoželezo dokázalo redukovat zbytkové (koncentračně jednotky až desítky $\mu\text{g/l}$) PCE a TCE za současného nárůstu DCE a VC až ve stovkách $\mu\text{g/l}$. Redukce kontaminace nanoželezem pozorována byla, ale pouze ve velice omezené míře.

Složení půdního vzduchu naznačuje, že po aplikaci nanoželeza došlo k utlumení činnosti bakteriálních společenstev ve vrtu AW5-41B. Měřením půdního vzduchu přístrojem Ecoprobe 5 nebyla zaznamenána aktivita mikrobiálních společenstev na vrtu AW5-44B před aplikací nanoželeza, nebyl tedy ani dokumentován její vliv.

Nanoželezo pravděpodobně migrovalo po okraji vybudovaného monitorovacího systému JJV až J směrem. Nedošlo k dostatečnému zastížení šíření stopovače, nanoželeza a ani jeho významného vlivu na kontaminaci. Významnější vliv aplikace nanoželeza na podzemní vodu tedy pravděpodobně existoval, ale pouze na území bez monitorovacích vrtů. Je pravděpodobné, že nanoželezo po několika týdnech, maximálně prvních měsících lehkého působení na parametry PV vrtů AW5-41B a AW5-44B migrovalo mimo dosah monitorovacího systému.

6 Závěr a doporučení

Metoda byla zpracována na dvou geologicky velice rozdílných lokalitách, což se také významně projevilo na účinnosti obou aplikací. Na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem se projevily aplikace obou redukčních činidel. Na lokalitě Spolchemie se významně projevil pouze efekt plošně zasakovaného laktátu sodného. Nanoželezo na Spolchemii pravděpodobně odmigrovalo horninovým prostředím po okraji vybudovaného monitorovacího systému a významný efekt na chemismus podzemní vody zájmového území nebyl pozorován. Geologie nebyla jediným faktorem, který měl významný vliv na účinnost sanačních prací na lokalitách. Prokazatelnými faktory ovlivňujícími účinnost kombinované metody byly:

1) Způsob aplikace

- V Rožmitále byly aplikace provedeny přímo do vybudovaných hydrogeologických vrtů s pažením a obsypem, na kterých již byla provedena pilotní zkouška s nanoželezem a stopovací zkouška.
- Ve Spolchemii bylo nanoželezo aplikováno do nevystrojených dočasných vrtů, jejichž komunikace s ostatními nebyla dříve ověřena.

2) Monitorovací vrty

- Sledování chemismu podzemní vody a tedy i její kontaminace probíhalo v Rožmitále jak na monitorovacích tak na aplikačních vrtech. Celková účinnost aplikace kombinované metody je pak vyhodnocena ze všech těchto vrtů (např. nanoželezo bylo aplikováno do 6 z 9 vrtů). Tím pádem je pravděpodobné, že dosáhne vyšší účinnosti – vzorkuje se přímo v místě největšího efektu nanoželeza.
- Ve Spolchemii nebyly při zásaku nanoželeza aplikační objekty vůbec vzorkovány (již neexistovaly). Je však nutné podotknout, že i kdyby se do účinnosti započítaly i aplikační objekty NS, nebyla by pravděpodobně účinnost tak vysoká jako v Rožmitále.

3) Složitá geologie

- Rožmitál má velkou výhodu v již zmiňované geologii – více méně homogenní prostředí žulového eluvia s průlinovou propustností způsobují malé rozdíly rychlostí proudění PV v profilu vrtů.
- Kontaminovaný kolektor ve Spolchemii se nachází v kvartérní terase řeky Bíliny. Terasa je vrstevnatá a v ploše se mocnost jednotlivých vrstev o různých hydraulických vodivostech významně mění. S tím se mění i rychlosti a směry proudění PV, místně rozdělené na dva různé kolektory.

4) Komunikace monitorovacích vrtů

- Podzemní voda je v Rožmitále pod Třemšínem více méně stejnorodá. Vrty spolu dobře komunikují, což je potvrzeno stopovací zkouškou, mnoha parametry podzemní vody, ale zejména výrazným efektem in situ aplikací na

kontaminaci PV aplikačních i monitorovacích vrtů přesahujícím 90% účinnosti redukce.

- Ve Spolchemii existují výrazné rozdíly v chemismu vrtů, které se nacházejí pouhý metr od sebe. Aplikační vrty byly pro injektáž činidla použity poprvé bez předchozí podrobné znalosti systému proudění PV v malém měřítku zájmového území.

5) Jedna aplikace nanoželeza navíc provedená na lokalitě Rožmitál

- Důležitým rozdílem je i jedna aplikace nanoželeza na Rožmitále navíc oproti Spolchemii. Druhý zásak nanoželeza dosahuje obvykle lepších výsledků než první.

Úspěšnost kombinované metody, zejména druhé fáze – aplikace nanočástic elementárního železa – je extrémně závislá na přírodním prostředí a míry znalosti o proudění PV na zájmovém území. Je nutné podotknout, že míra znalosti není v žádném případě úměrná času od počátku sanační činnosti na lokalitě. Spolchemie je toho ideálním příkladem – aktivní sanace PV zde probíhá deset let, známe velice dobře roční vývoj hladin podzemní vody celého závodu, ale lokální podmínky proudění bývají v takto heterogenním prostředí odlišné od těch generelních. Je tedy bezpodmínečně nutné mít před jakoukoli aplikací in situ sanační metody prostředí dobře hydrogeologicky, geologicky a geofyzikálně popsané. Mít vyhodnocenou stopovací zkoušku potvrzující komunikaci mezi vrty aplikačními a monitorovacími a až po té lze začít se samotnou injektáží činidla. Tato podmínka nebyla na lokalitě Spolchemie splněna.

Na lokalitě Spolchemie nebyl prokázán synergický účinek kombinované metody na podzemní vodu. Snažili jsme se o kombinaci dvou sanačních činidel, ale významný efekt mělo na horninové prostředí a podzemní vodu pouze jedno z nich. Aplikované nanoželezo migrovalo po kraji monitorovacího systému a jeho pozorovaný vliv na parametry podzemní vody byl velice malý. Pravděpodobně však došlo k významnějšímu vlivu nanoželeza na podzemní vodu v jiné části horninového prostředí, kde nejsou situovány žádné vrty. Kombinovaná metoda a její reálný potenciál k redukci kontaminace CIE by se měly znovu vyzkoušet v příhodnějších podmínkách.

Na druhou stranu na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem byl lokálně pozorován výrazný efekt aplikace LS a jeho synergické působení společně s nanoželezem na podzemní vodu. Zároveň zde lze porovnat dvě nezávislé aplikace nanoželeza – jednu bez předchozí aplikace LS a druhou, v roce 2012 s předúpravou horninového prostředí laktátem sodným. Dokumentovány byly následující rozdíly:

- Fyzikálně-chemické parametry PV (pH, ORP) byly ovlivňovány nanoželezem po aplikaci v roce 2012 dvakrát delší dobu (12 měsíců) než v případě aplikace v roce 2010.
- ORP navíc dosahoval významně nižších hodnot při aplikaci v roce 2012 než v roce 2010.
- V roce 2012 sice bylo v absolutní hodnotě aplikováno do horninového prostředí dvakrát více nanoželeza, ale aplikace probíhala do dvakrát vyššího počtu HGO

rozmístěných na 2,5 až 3krát rozměrnější ploše. Teoreticky by tedy měl být efekt aplikace v roce 2012 při stejných vstupních podmínkách menší než v roce 2010.

- Laktát sodný hraje v kombinované metodě zásadní roli předúpravy horninového prostředí a zvyšuje tak intenzitu nanoželeza a dobu, po kterou jsou nanočástice elementárního železa v horninovém prostředí aktivní.

Doporučení pro lokalitu Rožmitál pod Třemšínem:

V květnu 2013 byl na zájmovém území odvrtán vrt V-9, který tvoří pravděpodobně poslední rozšíření aplikačního systému ve směru linie V-1, V-2, V-3, V-5, V-6, V-9. Ve stejném měsíci bylo provedeno laboratorní stanovení koncentrace PCB v podzemní vodě vrtu V-9 s výsledkem hluboce pod sanačním limitem (28 ng PCB/l). Významně převyšuje sanační limit pouze vrt V-6 a kontaminace pravděpodobně (dle vrtu V-9) nepokračuje dále jižním směrem, jak se předpokládalo. Pro lokalitu Rožmitál pod Třemšínem platí následující doporučení:

- Pokud z dlouhodobého hlediska koncentrace PCB vrtu V-6 nebudou klesat, lze doporučit další aplikaci laktátu sodného v kombinaci s nanoželezem přímo do vrtu V-6, případně i do okolních vrtů lehce přesahujících sanační limit.
 - ✓ byl potvrzen synergický efekt činidel
 - ✓ velice dobrá účinnost redukce PCB
 - ✓ LS celkově redukcí PCB zlevňuje
 - ✓ 6 měsíců je ideální odstup mezi aplikacemi
- Monitoring podzemní vody je samozřejmostí dokud nebudou koncentrace PCB v podzemní vodě zájmového území dlouhodobě pod sanačním limitem.
- Dalším doporučením pro lokalitu Rožmitál je regenerace vrtu HJ-24, který již podle Pearsonových koeficientů korelace HPV na zájmovém území neplní svou funkci na 100% a komunikuje s ostatními vrty nedostatečně nejen na bázi výměny látek obsažených v PV, ale i na bázi hydrauliky podzemní vody.

Doporučení pro lokalitu Spolchemie:

Pro prokázání a kvantifikování efektu kombinované metody na kontaminaci CIU ve Spolchemii jsou následující doporučení:

- Rozestavět část aplikačně-monitorovacího systému o hloubce cca 6-7 m p.t., který bude orientovaný podle proudění podzemní vody.
- Ověření komunikace aplikačních vrtů s monitorovacími stopovací zkouškou.
- Doplnění a rozšíření monitorovacího systému o další HGO na základě výsledků stopovací zkoušky.
- Aplikace laktátu sodného přímo na zájmovém území, ideálně direct push do vrtů, které budou po aplikaci vystrojeny.

-
- Důkladnější monitoring PV před i po aplikaci.
 - Aplikace nanoželeza po 6 měsících od aplikace LS (případně dle vývoje CHSK).
 - Důkladný monitoring PV.

K ušetření finančních prostředků může dojít při využití stávajícího systému a pouze jeho doplnění vrty pro direct push na jejich nátokové straně. Provedení stopovací zkoušky, aplikací a monitoringu zůstává stejné.

Použitá literatura

ASENOVA L. (2011): Využití nanoželeza pro řešení vod kontaminovaných PCB: Vyhodnocení opakované pilotní zkoušky na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem – diplomová práce. UK v Praze, Přírodovědecká fakulta.

BORJA J., TALEON D.M., AURESENIA J., GALLARDO S. (2005): Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. Process Biochemistry s. 1999-2013. University De La Salle, Manila, Philippines.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) (1992): Canadian water quality guidelines, Ministers of the Environmet, Eco-healt branch, Ottawa, Ontario, Canada.

Černík M. a kolektiv (2010): Chemicky podporované in situ sanační technologie. Vydavatelství VŠCHT ve spolupráci s TUL Liberec, Praha, 356 s.

FIELD M. (2002): The QTRACER2 program for tracer breakthrough curve analysis for tracer tests in karstic aquifers and other hydrogeologic systems. U.S. Environmental protection agency. Hypertext multimedia publication: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=20875>

HRUBEC K. (2011): Rožmitál pod Třemšínem – technická zpráva – geofyzikální průzkum; G Impuls Praha; Praha.

JELÍNEK J. (1990): Rožmitál – asanace – II. etapa; Zpráva o průzkumu znečištění PCB v areálu obalovny v Rožmitál pod Třemšínem; Aquatest SG, a.s.; Praha.

JETEL J. (1982): Určování hydraulických parametrů hornin hydrodynamickými zkouškami ve vrtech. Vydání 1. Praha, Academia, nakladatelství Československé akademie věd. 246 s.

KANSAS R.F., HALLEY P, LEE B., MARINUCCI A. (1998): Technical and regulatory requirements for enhanced in situ bioremediation of chlorinated solvents in groundwater; Interstate Technology & Regulatory Cooperation, Washington D.C.

KVAPIL P., GAŇA P., TOPINKOVÁ B. (2011): Souhrnná etapová zpráva za rok 2010 – odstranění starých ekologických zátěží společnosti Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s, Ústí nad Labem. AQUATEST a.s., Praha.

KVAPIL P., GAŇA P., TOPINKOVÁ B. (2012): Souhrnná etapová zpráva za rok 2011 – odstranění starých ekologických zátěží společnosti Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s, Ústí nad Labem. AQUATEST a.s., Praha.

KVAPIL P., GAŇA P., ŠŤASTNÁ J. (2013): Souhrnná etapová zpráva za rok 2012 – odstranění starých ekologických zátěží společnosti Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s, Ústí nad Labem. AQUATEST a.s., Praha.

KVAPIL P., GAŇA P., PATKA J. (2014): Souhrnná etapová zpráva za rok 2013 – odstranění starých ekologických zátěží společnosti Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s, Ústí nad Labem. AQUATEST a.s., Praha.

LACINOVÁ L., ŠURÁŇOVÁ R., PETERKA R. (2007): Příprava a provedení pilotní aplikace nanoželeza pro sanaci PCB na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem; Vodní zdroje Ekomonitor; s. 17-21; IBSN 978-80-86832-28-9.

LI X.Q., ELLIOT D.W., ZHANG W.X. (2006): Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Material and Engineering Aspect. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, s. 111-122.

LIU Y., MAJETICH S., TILTON R., SHOLL D., LOWRY G. (2005): TCE dechlorination rates, pathways and efficiency of nanoscale particles with different properties. Environmental Science Technology, s. 1338-1345.

NEMEROW N.L., AGRADY F.J. (1998): Strategies of industrial and hazardous waste management. Van Nostrand, Reinhold; s. 562-563. ISBN 0-471-29216-8.

NOSEK J., ČERNÍK M. (2011): Laboratorní výzkum a modelování transportních vlastností nanoželeza. Tribun EU, Brno, 128 s. ISBN 978-80-263-0076-2.

PITTER P. (2009): Hydrochemie. VŠCHT v Praze, Vydavatelství VŠCHT Praha; Česká republika. 592 s.

PROCHÁZKA M. (2013): Karotážní měření ve vrtech RW5-52 a PV-124 – karotážní měření pro zjištění proudění podzemní vody a pro upřesnění geologického profilu vrtů. AQUATEST a.s., Praha.

SAWNEY B.L. (1986): Chemistry and properties of PCBs in relations to environmental effects – PCBs and the Environment. Florida, CRC Press. 47-64.

YU S., DOLAN M.E., SEMPRINI L. (2005): Kinetics and inhibition of reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by two different mixed cultures. Environmental Science Technology, s. 195-205.

SULLIVAN J., KRIEGER G. (1992): Hazardous materials toxicology. Williams and Wilkins Publishing Corporation. Baltimore, USA.

SYLVESTRE M. (1985): Total biodegradation of 4-chlorobiphenyl (PCB) by a two-membered bacterial culture. Applied Environmental Biotechnology, s. 193-197.

U.S. Environmental Protection Agency (1994): Chemicals in the environment: Perchloroethylene. Office of pollution prevention and toxics. EPA 749-F-94-020.

U.S. Environmental Protection Agency (1996): PCBs; a cancer dose-response assessment and applications to environmental mixtures. EPA 600-P-96-001F.

U.S. Environmental Protection Agency (2000): Engineering approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents: Fundamentals and field applications. EPA 542-R-00-008.

U.S. Environmental Protection Agency (2009): Drinking water contaminants. Hypertext multimedia publication: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>

U.S. Environmental Protection Agency (2011): TEACH Chemical summaries. Hypertext multimedia publication: <http://www.epa.gov/teach/teachsummaries.html>

WASKA K. (2008): Nové metody dekontaminace horninového prostředí: Sanace podzemních vod s využitím nanočástic elementárního železa – diplomová práce. UK v Praze, Přírodovědecká fakulta.

WIEGEL J., WU Q. (2000): Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. FEMS Microbiology Ecology 32, s. 1-15.

WINSTON R. B. (2000): Graphical User Interface for MODFLOW, Version 4: U.S. Geological Survey Open-file Report 00-315, 27 s. Hypertext multimedia publication: http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/GW_Chart/GW_Chart.html

www.mapy.cz: použity jako základ pro tvorbu situačních map